



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hirota MATSUMOTO, et al.

Appln. No.: 09/676,487

Confirmation No.: UNKNOWN

Filed: October 2, 2000

For: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND RECORDING MATERIAL USING
THE SAME

Group Art Unit: 1752

Examiner: NOT YET ASSIGNED

#7
D.G.
2-26-01

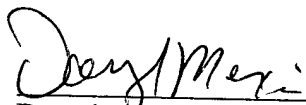
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,


Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
DM/clf
Q61016

Enclosures: Japan 11-323762
Japan 2000-94431

Date: January 30, 2001

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年11月15日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第323762号

出 願 人
Applicant(s):

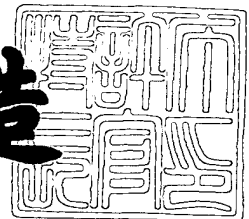
富士写真フイルム株式会社



2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3079213

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-99628

【提出日】 平成11年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 松本 浩隆

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 高島 正伸

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 鷺巣 信太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 川村 浩一

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 曾呂利 忠弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 96454号

【出願日】 平成11年 4月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

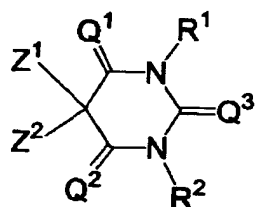
【発明の名称】 光重合性組成物およびそれを用いた記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式 (1) で表される化合物と、下記一般式 (A) で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物。

【化 1】

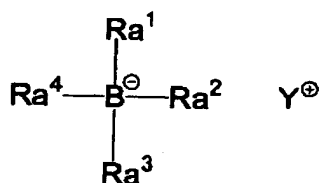
一般式 (1)



(一般式 (1) 中、 $Q^1 \sim Q^3$ は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表し、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、 Z^1 および Z^2 は各々独立して、一般式 (1) で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。)

【化 2】

一般式 (A)



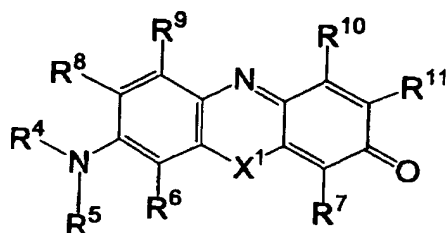
(一般式 (A) 中、 R_a^1 、 R_a^2 、 R_a^3 、および R_a^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-\text{Si} R_a^5 R_a^6 R_a^7$ を表し、 R_a^5 、 R_a^6 、および R_a^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表し、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項 2】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式 (2) で表される化合物と、下記一般式 (2) で表される化合物と相互作用

してラジカルを発生し得る化合物とを含有する光重合性組成物。

【化 3】

一般式 (2)

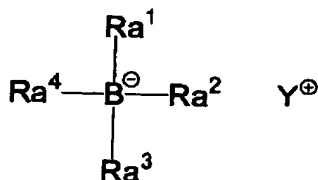


(一般式 (2) 中、 X^1 は NR^{12} 、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表し、 R^4 、 R^5 、および R^{12} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は各々独立して、水素原子、または 1 価の置換基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のうちの 2 以上が結合して、環を形成していてもよい。)

【請求項 3】 一般式 (2) で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物が下記一般式 (A) で表される有機ホウ素化合物である請求項 2 に記載の光重合性組成物。

【化 4】

一般式 (A)



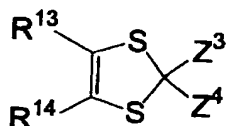
(一般式 (A) 中、 R_a^1 、 R_a^2 、 R_a^3 、および R_a^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表し、 R_a^5 、 R_a^6 、および R_a^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表し、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項 4】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一

一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有する光重合性組成物。

【化5】

一般式(3)

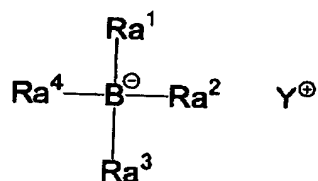


(一般式(3)中、 R^{13} および R^{14} は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表し、 Z^3 および Z^4 は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。)

【請求項5】 一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物が下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物である請求項4に記載の光重合性組成物。

【化6】

一般式(A)

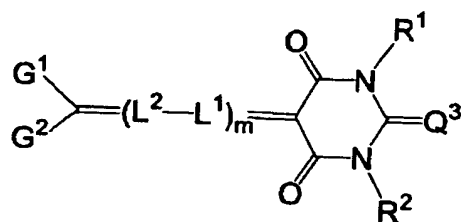


(一般式(A)中、 R_a^1 、 R_a^2 、 R_a^3 、および R_a^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表し、 R_a^5 、 R_a^6 、および R_a^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表し、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。)

【請求項6】 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(4)で表される請求項1に記載の光重合性組成物。

【化 7】

一般式 (4)

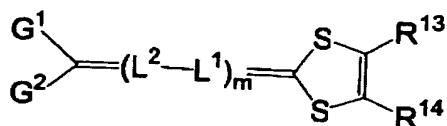


(一般式 (4) 中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 G^1 および G^2 は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。)

【請求項 7】 一般式 (3) で表される化合物が、下記一般式 (5) で表される請求項 4 または請求項 5 に記載の光重合性組成物。

【化 8】

一般式 (5)



(一般式 (5) 中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 G^1 および G^2 は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。)

【請求項 8】 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と反応して、該発色成分を発色させる部位を有する化合物である記録材料。

【請求項 9】 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、前記発色成分と反応して発色させる発色化合物と、請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と前記発色化合物との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である記録材料

【請求項 10】 中心波長 λ_1 の光に感光する第 1 の記録層、中心波長 λ_2 の光に感光し第 1 の記録層と異なる色に発色する第 2 の記録層、・・・、中心波長 λ_i の光に感光し第 1、第 2、・・・、及び第 $i-1$ の記録層と異なる色に発色する第 i の記録層の順に積層された多層構造を有する請求項 8 または請求項 9 に記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外光のみならず可視光～赤外光を用いても容易に記録を行うことができ、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野で好適に使用できる光重合性組成物、及び現像液等の使用が不要で、不要な廃棄物の発生がなく、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの完全ドライの画像を容易に形成し得る記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

光重合性組成物は、基本的には、光重合開始剤と、分子中にエチレン性不飽和結合を 2 個以上有する付加重合可能な化合物（「多官能性モノマー」）を含み、光が照射されると硬化し、粘着性が変化したり、溶剤に不溶化したりする。これらの性質を利用して、光重合性組成物は、従来から写真、印刷、金属表面加工、インキ等の分野に広く利用されている。

【0003】

近年、光重合性組成物を利用した画像形成についての研究も盛んであり、例えば、該光重合性組成物をマイクロカプセルに内包した感光性マイクロカプセルを利用した画像形成システムが提案されている。また、近年、前記光重合性組成物を可視光領域にまで分光増感し、レーザーを光源としてデジタル画像を形成する試み（日本写真学会誌 49 巻 5 号 210 頁（1986）等）や、フルカラー感光材料への応用も検討されている（特開昭 59-189340 号公報等）。更に、有機カチオン性色素の有機ホウ素アニオン塩を用いた新規な光重合性組成物も提

案されている（ヨーロッパ特許第 223, 587 A 1 号明細書等）。このような光重合性組成物を利用した感光感熱記録材料は、現像液等を用いることなく完全ドライ方式で画像記録が可能であり、廃棄物の発生がない点で、環境上、非常に好ましいものである。

【0004】

ところで、感光性記録材料を画像記録する際に、UV 光、短波可視光のみならず、安価な赤外レーザー、および緑～赤色光を利用できれば有利である。しかしながら、光重合性組成物を利用した記録材料では、紫外光には感光するが、可視光～赤外光には感光しない、あるいは感光してもその感度が充分でないものが多い。その結果、形成される画像が不鮮明となったり、画像部と非画像部のコントラストが不十分となる場合があり、さらなる改良が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度で感応し、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野に好適に使用できる光重合性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記光重合性組成物を用いることにより、完全ドライ方式での画像記録が可能であり、かつ、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの画像を容易に形成し得る記録材料を提供することを目的とする。特に、本発明は、地肌部の被りが低減された記録材料を提供することを目的とする。

【0006】

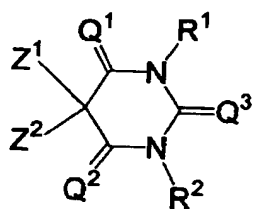
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明の第 1 の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式（1）で表される化合物と、下記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物とを含有することを特徴とする。

【0007】

【化9】

一般式(1)



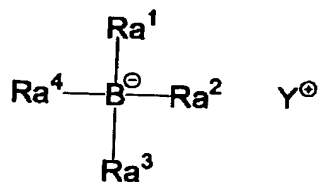
【0008】

一般式(1)中、 $Q^1 \sim Q^3$ は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表し、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、 Z^1 および Z^2 は各々独立して、一般式(1)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。

【0009】

【化10】

一般式(A)



【0010】

一般式(A)中、 R_a^1 、 R_a^2 、 R_a^3 、および R_a^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表し、 R_a^5 、 R_a^6 、および R_a^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表し、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。

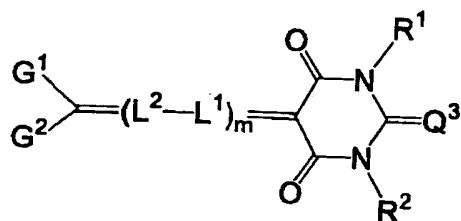
【0011】

第1の態様の光重合性組成物において、前記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(4)で表される化合物であるのが好ましい。

【0012】

【化 1 1】

一般式 (4)



【0013】

一般式 (4) 中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 G^1 および G^2 は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。

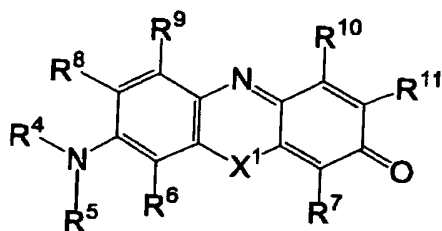
【0014】

前記課題を解決するため、本発明の第 2 の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式 (2) で表される化合物と、下記一般式 (2) で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有することを特徴とする。

【0015】

【化 1 2】

一般式 (2)



【0016】

一般式 (2) 中、 X^1 は NR^{12} 、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表し、 R^4 、 R^5 、および R^{12} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は各々独立して、水素原子、または 1 価の置換基を表し、 R^6

、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のうちの2以上が結合して、環を形成していてもよい。

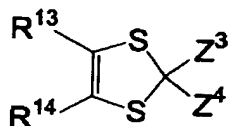
【0017】

前記課題を解決するため、本発明の第3の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生し得る化合物とを含有することを特徴とする。

【0018】

【化13】

一般式(3)



【0019】

一般式(3)中、 R^{13} および R^{14} は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表し、 Z^3 および Z^4 は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。

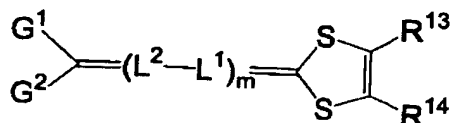
【0020】

第3の態様の光重合性組成物において、前記一般式(3)で表される化合物は、下記一般式(5)で表される化合物であるのが好ましい。

【0021】

【化14】

一般式(5)



【0022】

一般式(5)中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表し、 m は0~3の整数を表し、 G^1 および G^2 は各々独立して電子吸引性基を

表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。

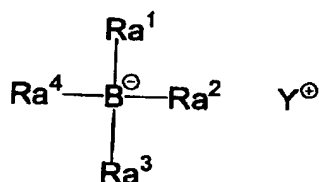
【0023】

第2および第3の態様の光重合性組成物において、一般式(2)で表される化合物および一般式(3)で表される化合物の各々と相互作用してラジカルを発生し得る化合物は、下記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物であるのが好ましい。

【0024】

【化15】

一般式(A)



【0025】

一般式(A)中、 Ra^1 、 Ra^2 、 Ra^3 、および Ra^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-\text{SiRa}^5\text{Ra}^6\text{Ra}^7$ を表し、 Ra^5 、 Ra^6 、および Ra^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表し、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。

【0026】

前記課題を解決するため、本発明の第1の態様の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、第1～第3の態様のいずれかの光重合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と反応して、該発色成分を発色させる部位を有する化合物であることを特徴とする。

【0027】

前記課題を解決するため、本発明の第2の態様の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分を内包するマイクロカプセルと、前記発色成分と反応して発色させる発色化合物と、第1～第3の態様のいずれかの光重

合性組成物とを少なくとも含有し、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、前記発色成分と前記発色化合物との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物であることを特徴とする。

【0028】

第1および第2の態様の記録材料を多色画像形成用の記録材料とする場合は、中心波長 λ_1 の光に感光する第1の記録層、中心波長 λ_2 の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長 λ_i の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ の記録層と異なる色に発色する第 i の記録層の順に積層された多層構造を有する構成にすることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

(光重合性組成物)

本発明の光重合性組成物の第1の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(1)で表される化合物と、③前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物である。本発明の光重合性組成物の第2の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(2)で表される化合物と、③前記一般式(2)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生する化合物(以下、「ラジカル発生剤」という)とを含有する光重合性組成物である。本発明の光重合性組成物の第3の態様は、①エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、②前記一般式(3)で表される化合物と、③前記一般式(3)で表される化合物と相互作用してラジカルを発生する化合物(以下、「ラジカル発生剤」という)とを含有する光重合性組成物である。

【0030】

第1～第3の態様の光重合性組成物に光が照射されると、前記一般式(1)～(3)で表される化合物の各々が光を吸収して、第1の態様では、前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物が前記一般式(1)で表される化合物と相互作用し、第2および第3の態様では、ラジカル発生剤が前記一般式(2)で表される化合物および前記一般式(3)で表される化合物と各々相互作用し、ラジカル

を発生して、該ラジカルによって、重合可能な化合物がラジカル重合する。

以下、第1～第3の態様の光重合性組成物に含有される各成分について、詳細に説明する。

【0031】

① エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物

第1～第3の態様の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を含有する。前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物は、分子中に少なくとも1のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物である。前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類等のアクリル酸誘導体、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類等のメタクリル酸誘導体、メタクリル酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリールエーテル類、アリルエステル類、などが挙げられる。

【0032】

重合効率（硬化速度）を向上させる観点からは、前記重合可能な化合物は、分子内に複数のエチレン性不飽和二重結合を有しているのが好ましく、例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル、アクリレート又はメタクリレート末端エポキシ樹脂、アクリレート又はメタリレート末端ポリエステル等が好ましい。これらの中で特に好ましい具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0033】

前記重合可能な化合物は、第1～第3の光重合性組成物の用途に応じて、その構造中に、他の機能を発現する部位を有する化合物であってもよく、例えば、第

1～第3の態様の光重合性組成物を記録材料に利用する場合は、画像部を構成している発色成分の発色を促進する部位や、発色を抑制する部位を有していてもよい。これについては、後に詳述する。

【0034】

本発明の第1～第3の光重合性組成物において、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の含有量は、光重合性組成物の全重量中、通常、30～99重量%であり、60～99重量%が好ましい。

【0035】

② 一般式(1)～(3)で表される化合物

第1～第3の態様の光重合性組成物に各々含有される前記一般式(1)～前記一般式(3)で表される化合物は、構造中に対アニオンを有しない、中性の有機色素である。第1の態様の光重合性組成物において、前記一般式(1)で表される化合物は、前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物からのラジカル発生を分光増感する機能を有し、第2および第3の態様の光重合性組成物において、前記一般式(2)および前記一般式(3)で表される化合物は、ラジカル発生剤を分光増感する機能を有する。即ち、前記一般式(1)～(3)で表される化合物を含有させることにより、該化合物の吸収に対応した可視～赤外光を照射すると、この領域に吸収を有しない有機ホウ素化合物あるいはラジカル発生剤を含有する場合であっても、有機ホウ素化合物あるいはラジカル発生剤からのラジカル発生を促進することができる。また、前記一般式(1)～(3)で表される化合物は、350nm以上の光が照射されることによって、高い消色性を示すので、第1～第3の態様の光重合性組成物を利用した記録材料等は、地肌部の被りが抑制され、コントラストの高い鮮明な画像を形成し得る。

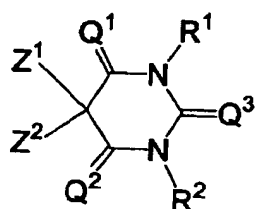
【0036】

②-1 一般式(1)で表される化合物

【0037】

【化 1 6】

一般式 (1)



【0 0 3 8】

前記一般式 (1) 中、 $Q^1 \sim Q^3$ は各々独立して酸素原子または硫黄原子を表す。中でも Q^1 および Q^2 は酸素原子であるのが好ましく、 Q^3 は硫黄原子であるのが好ましい。

【0 0 3 9】

前記一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表す。 R^1 および R^2 がアルキル基を表す場合、アルキル基には、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が含まれる。また、 R^1 および R^2 がアルキル基を表す場合、アルキニル基には、置換基を有するアルキル基、および無置換のアルキル基が含まれる。 R^1 および R^2 で表されるアルキル基としては、炭素数 30 以下のアルキル基が好ましい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。 R^1 および R^2 が置換基を有するアルキル基を表す場合、その置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、炭素数 30 以下のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数 30 以下のアルカンスルホニルアミノカルボニル基、炭素数 30 以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数 30 以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等）、炭素数 30 以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等）、炭素数 30 以下のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-

ナフトキシ基等)、炭素数 30 以下のアシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数 30 以下のアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基 (例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数 30 以下のアリアル基 (例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 α -ナフチル基等) 等が挙げられる。

【0040】

R^1 および R^2 がアルケニル基を表す場合、アルケニル基には、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、置換基を有するアルケニル基、および無置換のアルケニル基が含まれる。 R^1 および R^2 が置換基を有するアルケニル基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。 R^1 および R^2 がアルケニル基を表す場合、アルケニル基としては、炭素数 30 以下のアルケニル基が好ましい。

【0041】

R^1 および R^2 がアルキニル基を表す場合、アルキニル基には、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基、置換基を有するアルキニル基、および無置換のアルキニル基が含まれる。 R^1 および R^2 が置換基を有するアルキニル基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。 R^1 および R^2 がアルキニル基を表す場合、アルキニル基としては、炭素数 30 以下のアルキニル基が好ましい。

【0042】

R^1 および R^2 がアリアル基を表す場合、アリアル基には置換基を有するアリアル基および無置換のアリアル基が含まれる。 R^1 および R^2 が表すアリアル基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリアル基が好ましい。このようなアリアル基としては、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。 R^1 および R^2 が置換基を有するアリアル基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。

【0043】

R^1 および R^2 が複素環基を表す場合、複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。 R^1 および R^2 が表す複素環基としては、炭素数4～13の複素環基が好ましい。このような複素環基としては、含窒素原子、含酸素原子、および含硫黄原子の複素環が挙げられ、より具体的には、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリダゾン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、アクリジン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアゾリン環、チオフェン環、インドール環等が挙げられる。 R^1 および R^2 が置換基を有する複素環基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。

【0044】

特に、 R^1 および R^2 は、無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基等）、または置換アルキル基であるのが好ましい。好ましい置換アルキル基の例としては、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基、フェノキシエチル基等）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えば、ブトキシカルボニルメチル基、フェノキシエトキシカルボニルメチル基等）が好ましい。また、 R^1 および R^2 は、各々、隣接する他の置換基と互いに結合して環を形成していてもよく、該環としては、例えば、5員または6員のヘテロ環が挙げられる。

【0045】

前記一般式(1)中、 Z^1 および Z^2 は各々独立して、前記一般式(1)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。該置換基としては、共役鎖を形成し得る基が挙げられる。

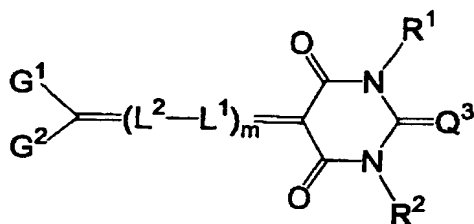
【0046】

前記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

【0047】

【化 17】

一般式 (4)



【0048】

前記一般式 (4) 中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表す。 L^1 および L^2 がメチン基を表す場合、メチン基には置換基を有するメチン基、および無置換のメチン基が含まれる。 L^1 および L^2 が置換基を有するメチン基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられ、これらは、他のメチン基と環（例えば、5 または 6 員の炭素環）を形成していてもよく、あるいは助色団と環を形成していてもよい。

【0049】

前記一般式 (4) 中、 G^1 および G^2 は各々独立して、電子吸引性基を表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。 G^1 および G^2 が表す電子吸引性基は、Hammett の σ 値が正である置換基を意味する。 G^1 および G^2 が表す電子吸引性基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス（ペンチルオキシ）フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス（オクチルオキシ）フェニルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、シアノ基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のスルホニル基、

ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基が好ましい。

【0050】

G^1 と G^2 で結合して芳香環を形成する場合、該芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

【0051】

G^1 と G^2 で結合して複素環を形成する場合、該複素環としては、5員または6員の複素環が挙げられる。 G^1 と G^2 によって形成される5員または6員の複素環核としては、チアゾール核 {チアゾール核 (例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4, 5-ジクロロチアゾール)、

ベンゾチアゾール核 (例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-フェノキシベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5, 6-ビスメチルチオベンゾチアゾール)、

【0052】

ナフトチアゾール核 (例えば、ナフト [2, 1-d] チアゾール、ナフト [1, 2-d] チアゾール、ナフト [2, 3-d] チアゾール、5-メトキシナフト [1, 2-d] チアゾール、7-エトキシナフト [2, 1-d] チアゾール、8-メトキシナフト [2, 1-d] チアゾール、5-メトキシナフト [2, 3-d] チアゾール)、8-メチルチオナフト [2, 1-d] チアゾール)、

チアゾリン核 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ニトロチアゾリン)、

オキサゾール核 {オキサゾール核 (例えば、オキサゾール、4-メチルオキサ

ゾール、4-ニトロオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール)、ベンゾオキサゾール核(例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-ニトロベンゾオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5-アセチルベンゾオキサゾール)、ナフトオキサゾール核(例えば、ナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、ナフト〔2, 3-d〕オキサゾール、5-ニトロナフト〔2, 1-d〕オキサゾール)、

【0053】

オキサゾリン核(例えば、4, 4-ジメチルオキサゾリン)、

セレナゾール核{セレナゾール核(例えば、4-メチルセレナゾール、4-ニトロセレナゾール、4-フェニルセレナゾール)、ベンゾセレナゾール核(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-ニトロベンゾセレナゾール、6-ニトロベンゾセレナゾール、5-クロロ-6-ニトロベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール)、ナフトセレナゾール核(例えば、ナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾール)}、

セレナゾリン核(例えば、セレナゾリン、4-メチルセレナゾリン)、

テルラゾール核{テルラゾール核(例えば、テルラゾール、4-メチルテルラゾール、4-フェニルテルラゾール)、ベンゾテルラゾール核(例えば、ベンゾテルラゾール、5-クロロベンゾテルラゾール、5-メチルベンゾテルラゾール、5, 6-ジメチルベンゾテルラゾール、6-メトキシベンゾテルラゾール)、ナフトテルラゾール核(例えば、ナフト〔2, 1-d〕テルラゾール、ナフト〔1, 2-d〕テルラゾール)}、

【0054】

テルラゾリン核(例えば、テルラゾリン、4-メチルテルラゾリン)、3, 3-ジアルキルインドレニン核(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレニン、3, 3-ジメチル-6-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-ニトロインドレ

ニン、3, 3-ジメチル-5-メトキシインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン)、

【0055】

イミダゾール核 {イミダゾール核 (例えば、1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾール、1-アリールイミダゾール)、ベンゾイミダゾール核 (例えば、1-アルキルベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アリール-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリールベンゾイミダゾール)、ナフトイミダゾール核 (例えば、1-アルキルナフト [1, 2-d] イミダゾール)} が挙げられる。イミダゾール核の例示中、アルキル基としては、炭素数が1~8のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル) が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。イミダゾール核の例示中、アリール基としては、例えば、フェニル、ハロゲン (例えばクロロ) 置換フェニル、アルキル (例えばメチル) 置換フェニル、アルコキシ (例えばメトキシ) 置換フェニルが挙げられる。

【0056】

また、 G^1 および G^2 によって形成される5員または6員の複素環核としては、ジチオール核 {ジチオール核 (例えば、1, 3-ジチオール、4-クロロ-1, 3-ジチオール、4, 5-ジアルコキシカルボニル-1, 3-ジチオール)、4, 5-ベンゾ-1, 3-ジチオール核、4, 5-ナフト-1, 3-ジチオール核}、ジチオラン核 (例えば、1, 3-ジチオラン、4-フルオロ-1, 3-ジチオラン)、

ジオキソール核 {ジオキソール核 (例えば、1, 3-ジオキソール、4-メチル-1, 3-ジオキソール)、4, 5-ベンゾ-1, 3-ジオキソール核、4

、5-ナフト-1, 3-ジオキソール核}、

ジオキソラン核（例えば、1, 3-ジオキソラン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン）が挙げられる。ジチオール核の例示中、アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～9のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基が好ましい。

【0057】

さらに、 G^1 および G^2 によって形成される5員または6員の複素環核としては、ピリジン核（例えば、2-ピリジン、4-ピリジン、5-メチル-2-ピリジン、3-メチル-4-ピリジン）、キノリン核（キノリン核（例えば、2-キノリン、3-メチル-2-キノリン、5-エチル-2-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ニトロ-2-キノリン、8-フルオロ-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、8-クロロ-2-キノリン、4-キノリン、6-エトキシ-4-キノリン、6-ニトロ-4-キノリン、8-クロロ-4-キノリン、8-フルオロ-4-キノリン、8-メチル-4-キノリン、8-メトキシ-4-キノリン、6-メチル-4-キノリン、6-メトキシ-4-キノリン、6-クロロ-4-キノリン、5, 6-ジメチル-4-キノリン）、

イソキノリン核（例えば、6-ニトロ-1-イソキノリン、3, 4-ジヒドロ-1-イソキノリン、6-ニトロ-3-イソキノリン）}、

イミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン核（例えば、1, 3-ジエチルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジアリルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジベンジルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジフェニルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6-ニトロ-1, 3-ジアリルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン）

【0058】

オキサジアゾール核、チアジアゾール核、ピリミジン核、

イミダゾ〔4, 5-b〕ピラジン核（例えば1, 3-ジエチル〔4, 5-b〕

ピラジン、1, 3-ジアリル〔4, 5-b〕ピラジン)、

イミダゾ〔4, 5-b〕1, 4-キノン核、ピロロピリジン核、ピラゾロピリジン核、1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン核、インドリジン核、1, 8-ナフチリジン核、

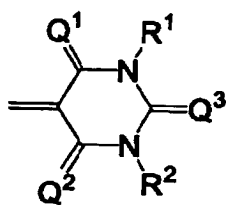
ピラン核 (例えば、 α -ピラン、 γ -ピラン、ベンゾ- α -ピラン、ベンゾ- γ -ピラン)、

チアピラン核 (例えば、 α -チアピラン、 γ -チアピラン、ベンゾ- α -チアピラン、ベンゾ- γ -チアピラン)、

インドレニン核、

【0059】

【化18】



【0060】

等が挙げられる。

【0061】

前記一般式 (4) 中、mは0~3の整数を表す。

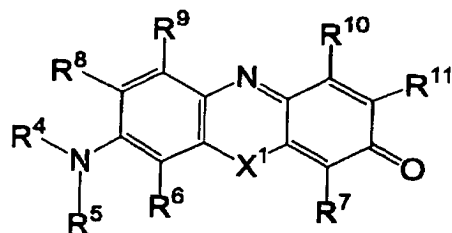
【0062】

②-2 一般式 (2) で表される化合物

【0063】

【化19】

一般式 (2)



【0064】

前記一般式(2)中、 X^1 は NR^{12} 、硫黄原子、セレン原子、または酸素原子を表す。中でも硫黄原子、および酸素原子が好ましい。

【0065】

前記一般式(2)中、 R^4 、 R^5 、および R^{12} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表す。 R^4 、 R^5 、および R^{12} が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基としては、前記一般式(1)の R^1 および R^2 が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、および複素環基と同義であり、好ましい例も同様である。

【0066】

前記一般式(2)中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は、各々、水素原子、または1価の置換基を表す。1価の置換基としては、置換又は無置換のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p-クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、置換又は無置換のアルケニル基(例えば、アリル基、スチリル基等)、置換又は無置換のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、m-スルホフェニル基、p-アセトアミドフェニル基、3-カプリルアミドフェニル基、p-スルファモイルフェチル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、p-アニシル基、o-アニシル基、p-シアノフェニル基、p-N-メチルウレイドフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基等)、

【0067】

置換又は無置換のヘテロ環基(例えば、ピリジル基、5-メチル-2-ピリジル基、チエニル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子

等)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-フェニルエトキシ基等)、置換又は無置換のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-クロロフェノキシ基、 α -ナフトキシ基等)、置換又は無置換のアシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、置換又は無置換のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、カプロイルアミノ基等)、置換又は無置換のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、置換又は無置換のアミノ基(例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等)、アルキルチオ基又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、カルボキシエチル基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)等が挙げられる。

【0068】

また、これらの置換基上に、更にアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基などが置換されていてもよい。

【0069】

R^6 および R^7 は、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、または電子吸引性基であるのが好ましい。ここでいう「電子吸引性基」とは、ハメットの σ 値が正の値のものをいう。ここで、 σ 値は、構造活性相関懇話会編「化学の領域」増感122号の「薬物の活性相関—ドラッグデザインと作用機作研究への指針」96~103頁、南江堂社刊やコルビン・ハッシュ(Corwin Hansch)、アルバート・レオ(Albert Leo)著、「サブティチューアント・コンスタンツ・フォー・コーリレーション・アナリシス・イン・ケミストリー・アンド・バイオロジー」(Substituent C

onstants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology) 69 ~161 頁、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (Jhon Wiley and Sons) 社刊、コルビン・ハッシュ (Corwin Hansch)、エー・レオ (A. Leo)、アール・ダブリュー・タフト (R. W. Taft)、ケミカル・レビュー (Chemical Reviews) 第91巻第165 ~195 頁などに記載されている。

また、 σ_p が未知の置換基については、ケミカル・レビュー (Chemical Reviews) 第17巻125 ~136 頁 (1935) に記載の方法で測定し求めることができる。

【0070】

R^9 および R^{10} としては、水素原子、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基等)、またはアリール基 (例えば、フェニル基等) であるのが好ましい。 R^8 および R^{11} としては、水素原子、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基等)、アリール基 (例えば、フェニル基等)、または電子吸引性基であるのが好ましい。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のうちの2以上が結合して、環を形成していてもよい。例えば、 R^8 と R^9 、および R^{10} と R^{11} が互いに結合して、ベンゼン環等の環を形成していてもよい。

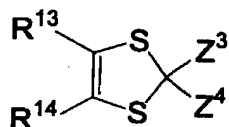
【0071】

②-3 一般式 (3) で表される化合物

【0072】

【化20】

一般式 (3)



【0073】

前記一般式 (3) 中、 R^{13} および R^{14} は各々独立して、水素原子または1価の置換基を表す。1価の置換基としては、置換又は無置換のアルキル基 (例えば、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p-クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、置換又は無置換のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-カルボキシフェニル基、3, 5-ジカルボキシフェニル基、m-スルホフェニル基、p-アセトアミドフェニル基、3-カプリルアミドフェニル基、p-スルファモイルフェチル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、p-アニシル基、o-アニシル基、p-シアノフェニル基、p-N-メチルウレイドフェニル基、m-フルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基等)、

【0074】

置換又は無置換のアルキルチオ基あるいは置換又は無置換のアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、カルバモイル基、スルファモイル基、置換又は無置換のアシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、置換または無置換のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルボキシル基、ホルミル基、置換アミノ基、ニトリル基等が挙げられる。また、前記一般式(3)中、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して、芳香環または複素環を形成していてもよい。

【0075】

前記一般式(3)中、 Z^3 および Z^4 は各々独立して、一般式(3)で表される化合物が色素になるために必要な置換基を表す。 Z^3 および Z^4 で表される置換基としては、共役鎖を形成し得る基が挙げられる。

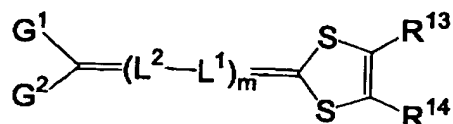
【0076】

前記一般式(3)で表される化合物の中でも、下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

【0077】

【化21】

一般式 (5)



【0078】

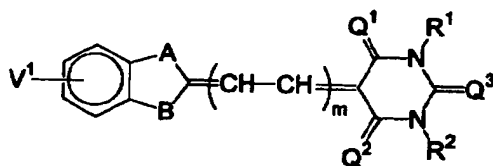
前記一般式 (5) 中、 L^1 および L^2 は各々独立して置換されていてもよいメチン基を表す。 L^1 および L^2 が表すメチン基としては、前記一般式 (4) 中の L^1 および L^2 が表すメチン基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (5) 中、 G^1 および G^2 は各々独立して電子吸引性基を表すか、あるいは G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する。 G^1 および G^2 が表す電子吸引性基としては、前記一般式 (4) の G^1 および G^2 が表す電子吸引性基と同義であり、好ましい例も同様である。 G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する場合、該芳香環および複素環としては、前記一般式 (4) の G^1 と G^2 で結合して芳香環または複素環を形成する場合に例示した芳香環および複素環 (複素環核) と同様のものが挙げられる。前記一般式 (5) 中、 m は 0~3 の整数を表す。

【0079】

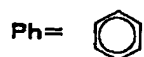
以下に、前記一般式 (1) ~ 一般式 (3) で表される化合物の例示化合物を挙げるが、本発明に用いられる化合物は以下の例示化合物に限定されるものではない。

【0080】

【化 2 2】

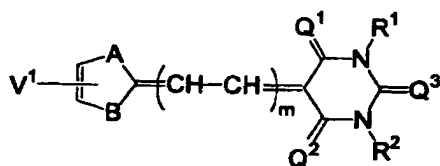


例示化合物No.	A	B	Q ¹	Q ²	Q ³	V ¹	R ¹ ·R ²	m
1	S	N- ⁿ C ₈ H ₁₇	O	O	S	H	C ₂ H ₅	0
2	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	ⁿ C ₄ H ₉	0
3	N-C ₂ H ₅	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	ⁿ C ₄ H ₉	0
4	S	N- ⁿ C ₈ H ₁₇	O	O	O	5-Cl	C ₂ H ₅	0
5	S ₆	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	C ₂ H ₅	0
6	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4, 5-Ph	C ₂ H ₅	0
7	S	S	O	O	S	H	C ₂ H ₅	0
8	S	S	O	O	S	5, 6-Cl ₂	C ₂ H ₅	0
9	S	S	O	O	S	5, 6-(CH ₃ OCO) ₂	C ₂ H ₅	0
10	S	S	O	O	S	5-CF ₃	C ₂ H ₅	0
11	S	S	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	0
12	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	ⁿ C ₄ H ₉	1
13	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-Cl	ⁿ C ₄ H ₉	1
14	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	ⁿ C ₄ H ₉	1
15	O	N- ⁿ C ₄ H ₉	O	O	S	5-Cl	ⁿ C ₄ H ₉	1
16	O	N- ⁿ C ₄ H ₉	O	O	S	5-CF ₃	ⁿ C ₄ H ₉	1
17	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	ⁿ C ₄ H ₉	1
18	S	S	O	O	S	H	C ₂ H ₅	1
19	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	C ₂ H ₅	2
20	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	2
21	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-Cl	C ₂ H ₅	2
22	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	2
23	S	S	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	2
24	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-Cl	C ₂ H ₅	3
25	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	3
26	S	S	O	O	S	5-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	3



【0 0 8 1】

【化 2 3】



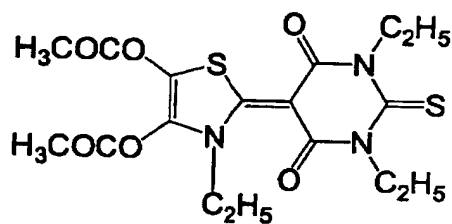
例示化合物No.	A	B	Q ¹	Q ²	Q ³	V ¹	R ¹ ·R ²	m
27	S	N- ⁿ C ₈ H ₁₇	O	O	S	4, 5-Cl ₂	C ₂ H ₅	0
28	S	S	O	O	S	H	C ₂ H ₅	0
29	S	S	O	O	S	4, 5-Cl ₂	ⁿ C ₄ H ₉	0
30	S	S	O	O	S	4, 5-(CH ₃ OCO) ₂	C ₂ H ₅	0
31	O	O	O	O	S	4, 5-Cl ₂	C ₂ H ₅	0
32	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4, 5-Cl ₂	C ₂ H ₅	1
33	S	N- ⁿ C ₄ H ₉	O	O	S	4, 5-(C ₂ H ₅ OCO) ₂	ⁿ C ₄ H ₉	1
34	S	S	O	O	S	4, 5-Cl ₂	ⁿ C ₄ H ₉	1
35	S	S	O	O	S	4, 5-(CH ₃ OCO) ₂	C ₂ H ₅	1
36	S	S	O	O	S	4, 5-(C ₂ H ₅ OCO) ₂	ⁿ C ₄ H ₉	1
37	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	H	C ₂ H ₅	1
38	O	N- ⁿ C ₄ H ₉	O	O	S	4-Cl	C ₂ H ₅	1
39	O	N- ⁿ C ₄ H ₉	O	O	S	4-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	1
40	S	N- ⁿ C ₈ H ₁₇	O	O	S	4-Cl	C ₂ H ₅	2
41	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4-Cl	C ₂ H ₅	2
42	O	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	2
43	S	S	O	O	S	4-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	2
44	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4-Cl	C ₂ H ₅	3
45	S	N-C ₂ H ₅	O	O	S	4-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	3
46	S	S	O	O	S	4-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	3

【0 0 8 2】

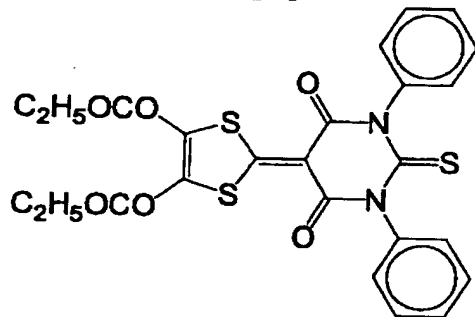
【化 2 4】

例示化合物 No.

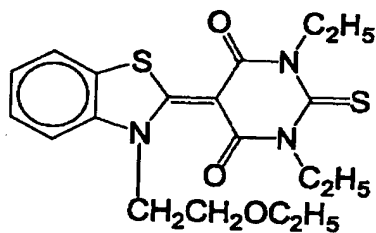
4 7



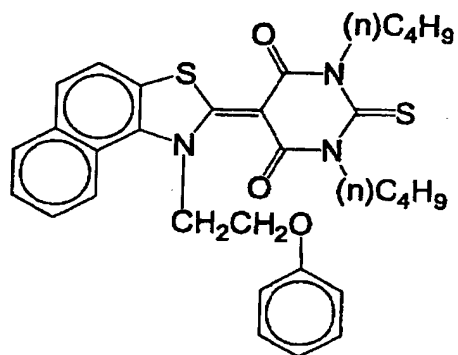
4 8



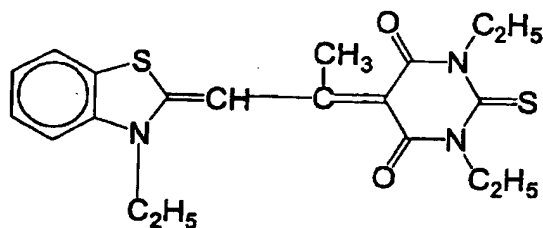
4 9



5 0

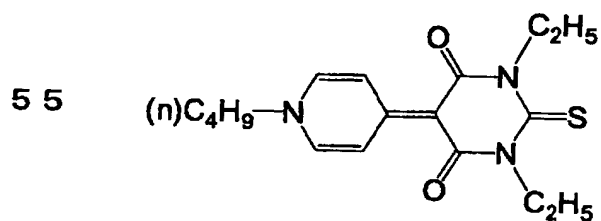
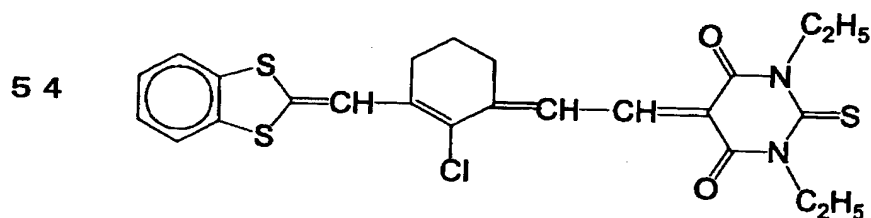
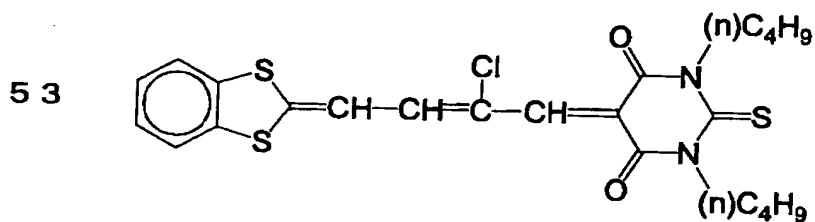
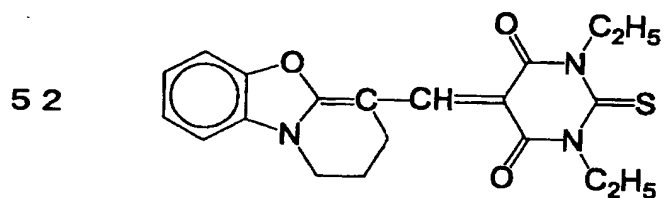


5 1

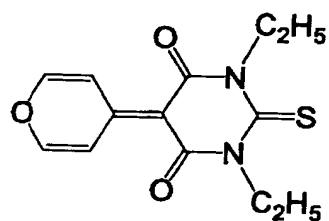


【0 0 8 3】

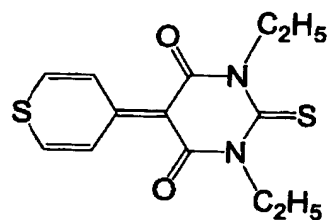
【化 2 5】



5 6

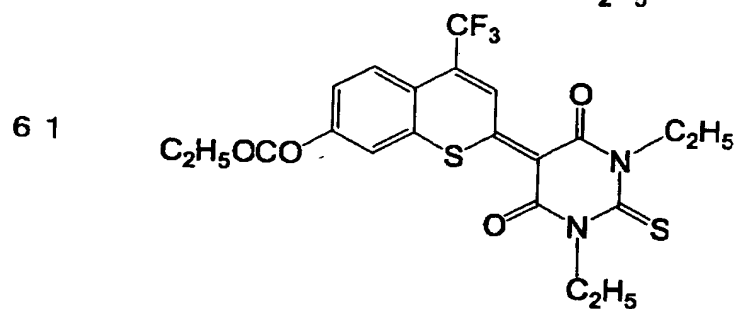
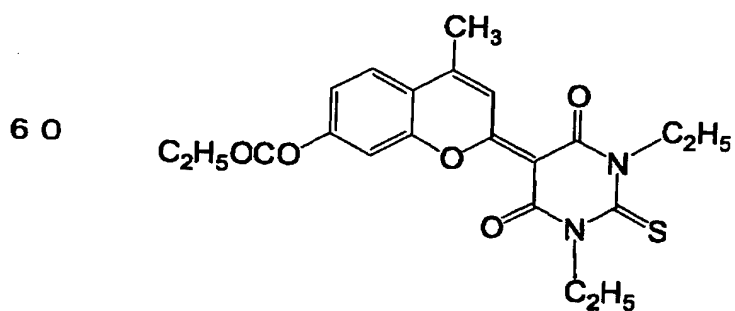
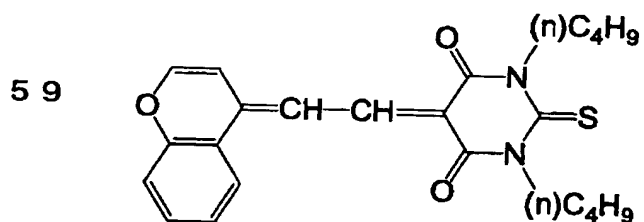
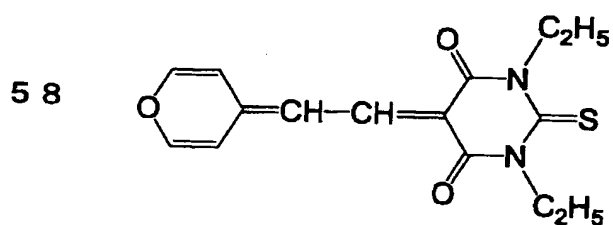


5 7



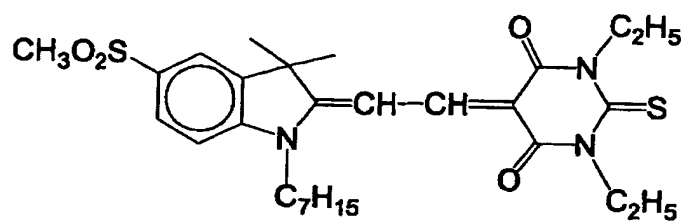
【0 0 8 4】

【化 2 6】

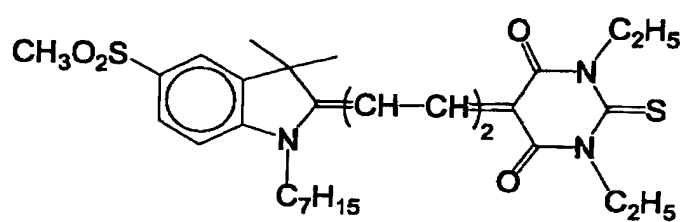


【0 0 8 5】

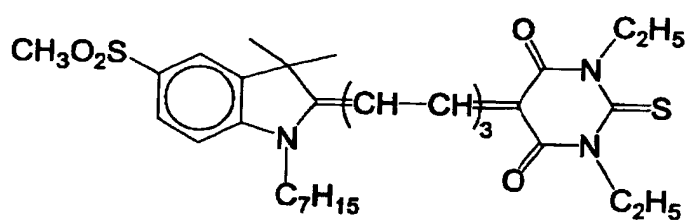
【化 2 7】



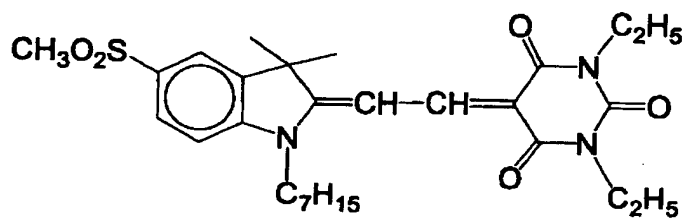
6 3



6 4



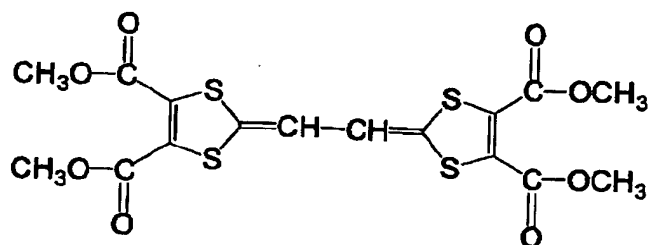
6 5



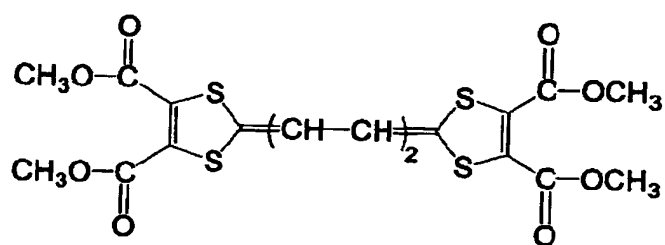
【0 0 8 6】

【化 2 8】

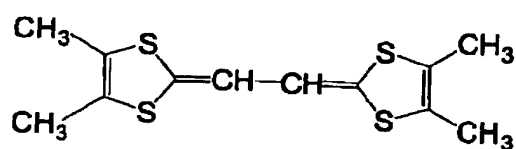
6 6



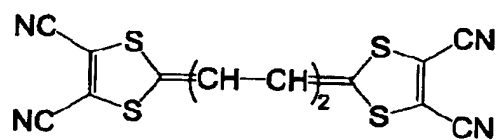
6 7



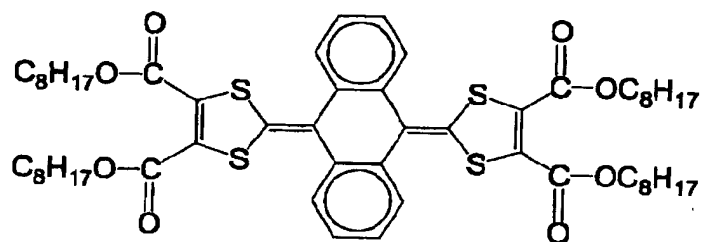
6 8



6 9



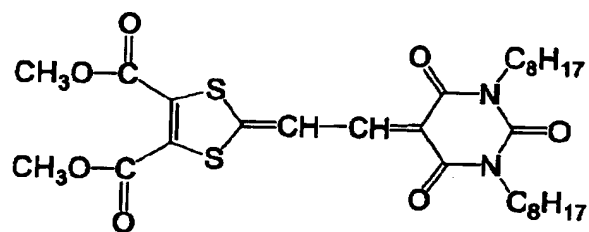
7 0



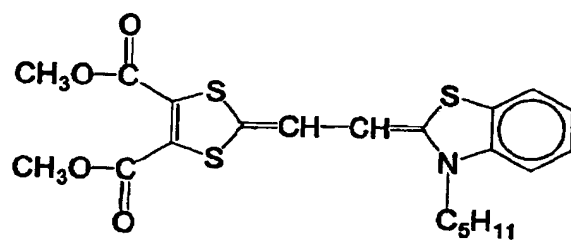
【0 0 8 7】

【化 2 9】

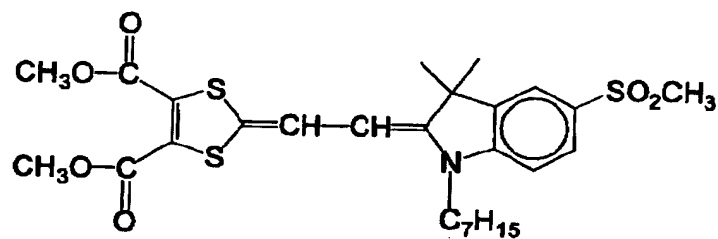
7 1



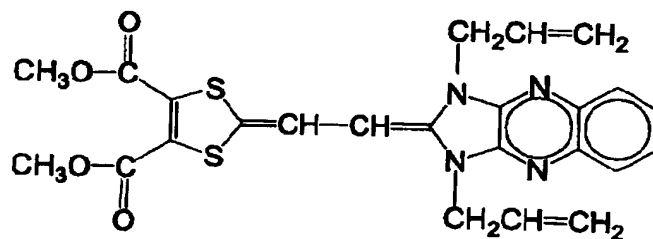
7 2



7 3



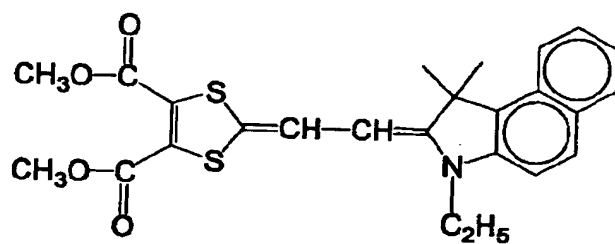
7 4



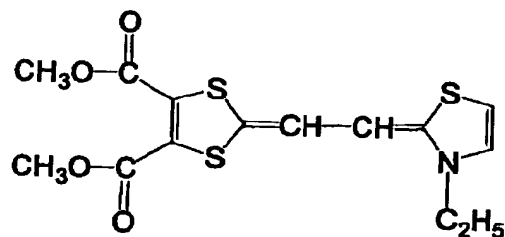
【0 0 8 8】

【化 30】

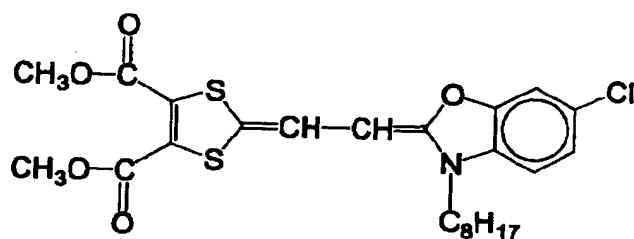
75



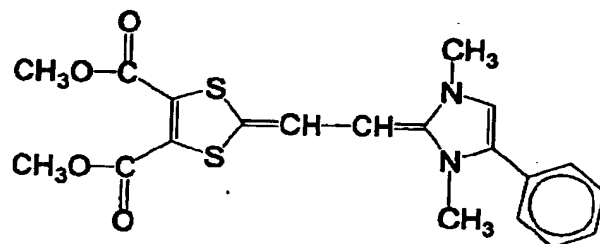
76



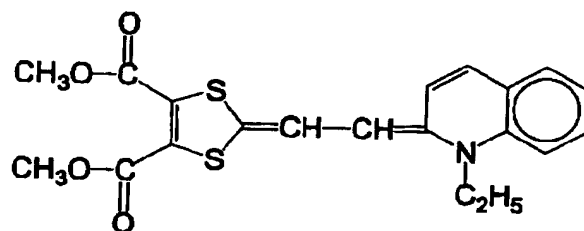
77



78



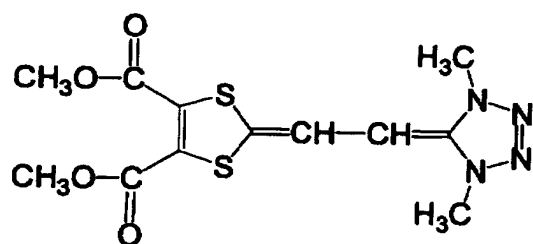
79



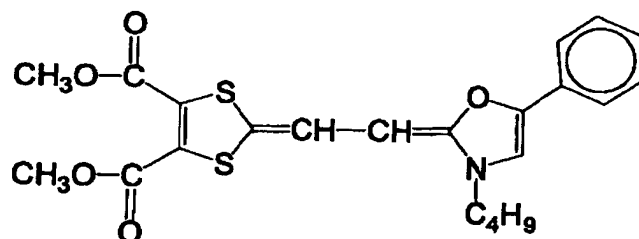
【0089】

【化 3 1】

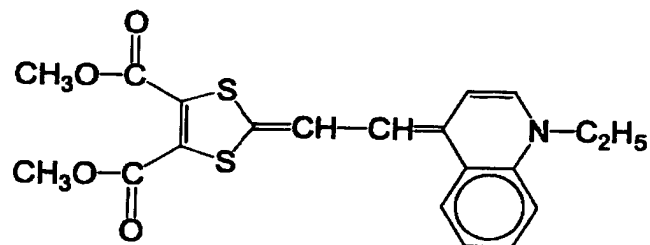
8 0



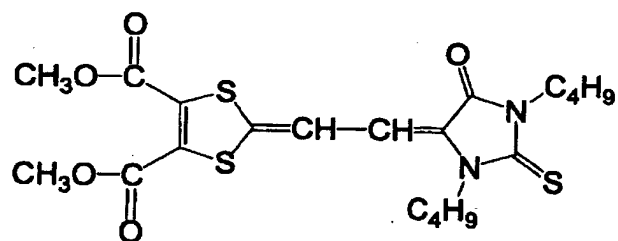
8 1



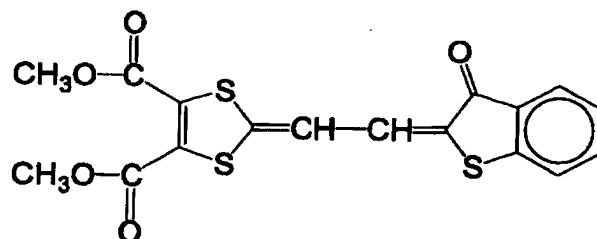
8 2



8 3



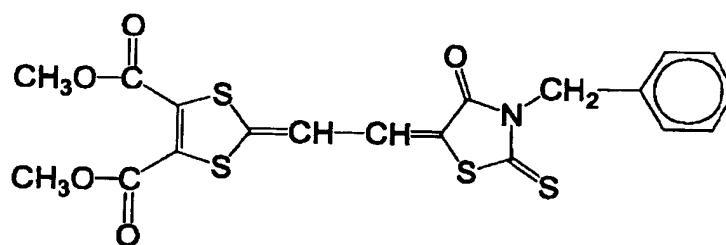
8 4



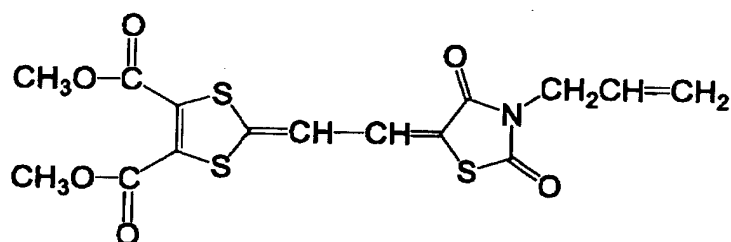
【0 0 9 0】

【化 3 2】

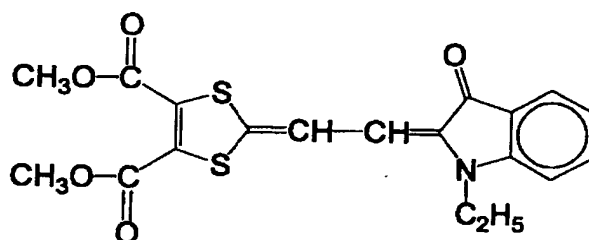
8 5



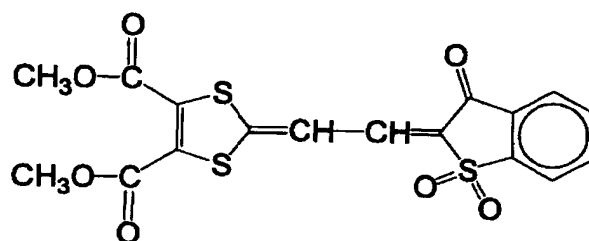
8 6



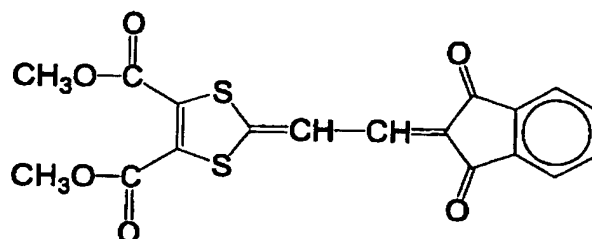
8 7



8 8



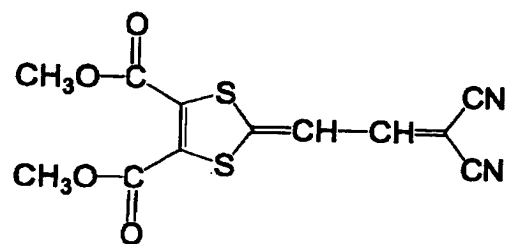
8 9



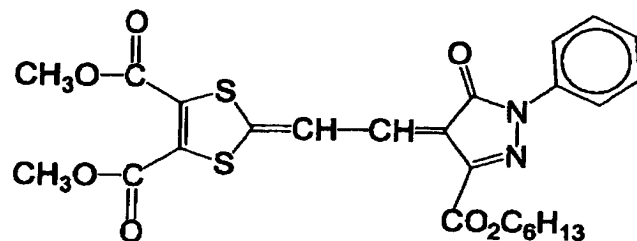
【0 0 9 1】

【化 3 3】

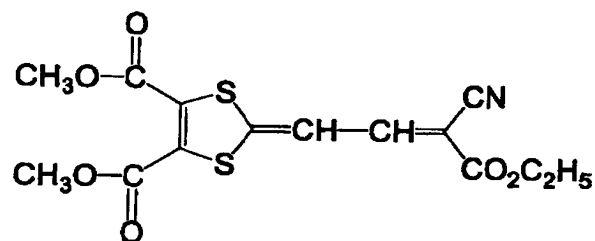
9 0



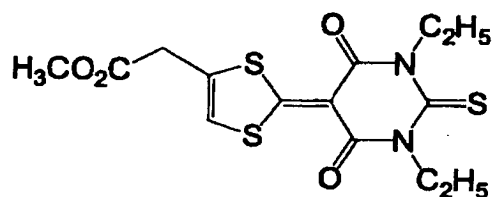
9 1



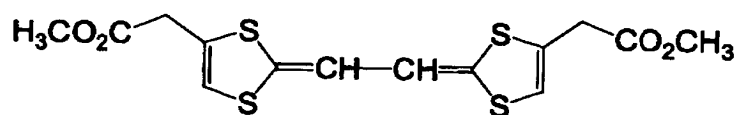
9 2



9 3



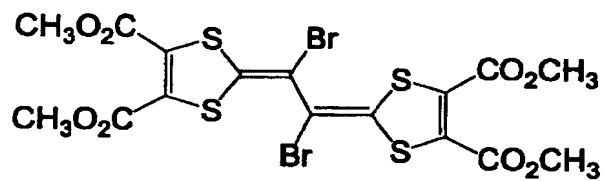
9 4



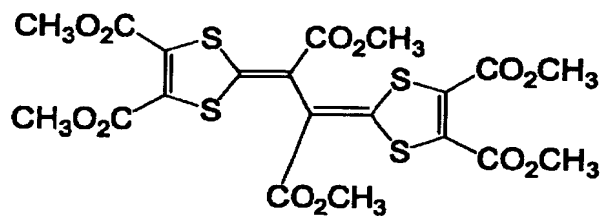
【0 0 9 2】

【化 3 4】

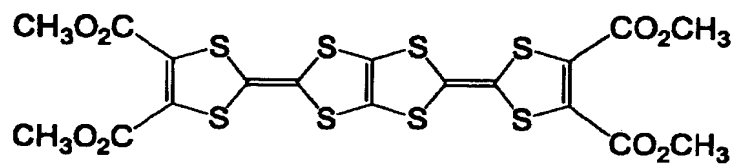
9 5



9 6

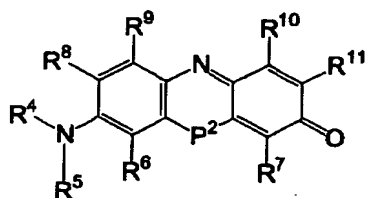


9 7

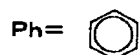


【0 0 9 3】

【化 3 5】



列示化合物No.	P ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹
98	S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
99	S	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H
100	S	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl
101	S	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	I	I	I	H	H	I
102	S	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	Ph	H	H	Ph
103	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Ph	H	H	Ph
104	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H
105	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	H	H	Cl
106	O	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	Ph	H	H	Ph
107	N- ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H
108	N-Ph	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	Cl	H	H	Cl
109	N-Ph	ⁿ C ₄ H ₉	ⁿ C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅ OCO	H	H	C ₂ H ₅ OCO

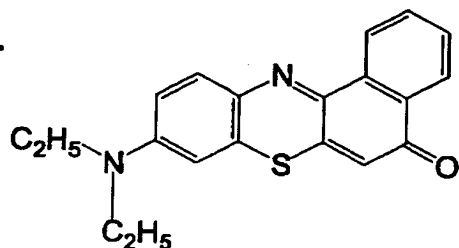


【0 0 9 4】

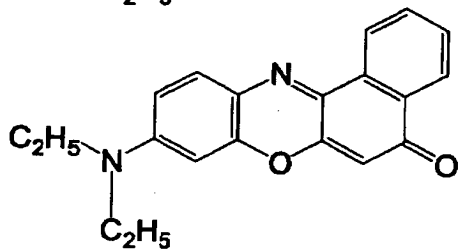
【化 3 6】

例示化合物 No.

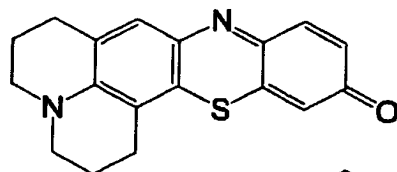
1 1 0



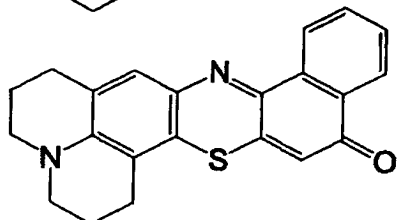
1 1 1



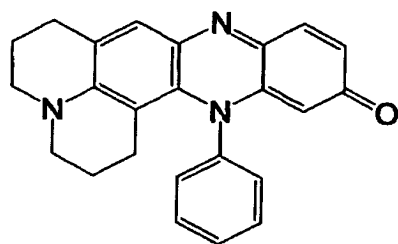
1 1 2



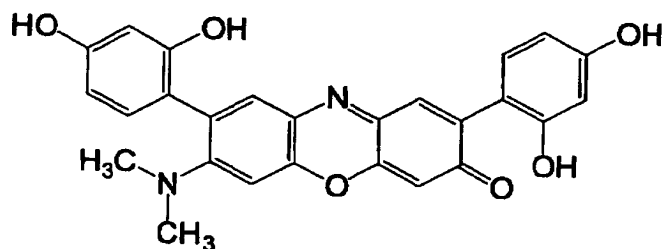
1 1 3



1 1 4



1 1 5



【0 0 9 5】

第 1 ～ 第 3 の態様の光重合性組成物において、前記一般式 (1) ～ 前記一般式 (3) で表される化合物は、各々、光重合性組成物の全重量中、通常、0.05

～10重量%含有されるのが好ましく、0.1～5重量%含有されるのがより好ましい。

【0096】

③ 一般式(A)で表される有機ホウ素化合物またはラジカル発生剤

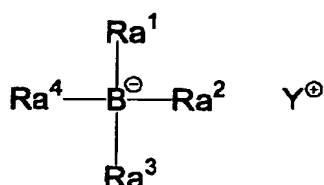
第1の態様の光重合性組成物において、一般式(A)で表される有機ホウ素化合物は、近傍に存在する前記一般式(1)で表される化合物が光を吸収した場合に、該化合物と相互作用し、高効率でラジカル等を発生し、近傍に存在する前記重合可能な化合物の重合を開始させる機能を有する。

【0097】

一般式(A)

【化37】

一般式(A)



【0098】

一般式(A)中、 Ra_a^1 、 Ra_a^2 、 Ra_a^3 、および Ra_a^4 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、または $-\text{SiRa}_a^5\text{Ra}_a^6\text{Ra}_a^7$ を表す。 $\text{Ra}_a^1 \sim \text{Ra}_a^4$ がアルキル基を表す場合、アルキル基には、直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基が含まれる。また、 $\text{Ra}_a^1 \sim \text{Ra}_a^4$ がアルキル基を表す場合、アルキル基には置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。 $\text{Ra}_a^1 \sim \text{Ra}_a^4$ が置換基を有するアルキル基を表す場合、置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。 $\text{Ra}_a^1 \sim \text{Ra}_a^4$ が表すアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、分岐状のアルキル基、環

状のアルキル基が好ましい。また、 $R_a^1 \sim R_a^4$ が表すアルキル基としては、炭素数 7 ~ 24 のアラルキル基が好ましい。

【0099】

$R_a^1 \sim R_a^4$ がアルケニル基を表す場合、アルケニル基には、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、置換基を有するアルケニル基、および無置換のアルケニル基が含まれる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が置換基を有するアルケニル基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ がアルケニル基を表す場合、アルケニル基としては、炭素数 30 以下のアルケニル基が好ましい。

【0100】

$R_a^1 \sim R_a^4$ がアルキニル基を表す場合、アルキニル基には、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基、置換基を有するアルキニル基、および無置換のアルキニル基が含まれる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が置換基を有するアルキニル基を表す場合、その置換基としては、前述の R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基と同様の置換基が挙げられる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ がアルキニル基を表す場合、アルキニル基としては、炭素数 30 以下のアルキニル基が好ましい。

【0101】

$R_a^1 \sim R_a^4$ がアリール基を表す場合、アリール基は単環であっても、縮合環であってもよく、また、アリール基には置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が置換基を有するアリール基を表す場合、置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が表すアリール基としては、置換または無置換のフェニル基、1-ナフチル基、および2-ナフチル基が好ましい。

【0102】

$R_a^1 \sim R_a^4$ が複素環基を表す場合、複素環基には置換基を有する複素環基およ

び無置換の複素環基が含まれる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が置換基を有する複素環基を表す場合、置換基としては、 $R_a^1 \sim R_a^4$ が置換基を有するアリール基を表す場合に、例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。 $R_a^1 \sim R_a^4$ が表す複素環基としては、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環等の窒素原子、硫黄原子、あるいは酸素原子を含む複素環の基が好ましい。

【0103】

$R_a^1 \sim R_a^4$ が $-SiR_a^5R_a^6R_a^7$ を表す場合、 R_a^5 、 R_a^6 、および R_a^7 は各々独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。 $R_a^5 \sim R_a^7$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、およびアリール基としては、 $R_a^1 \sim R_a^4$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、およびアリール基と各々同義であり、好ましい例も同様である。

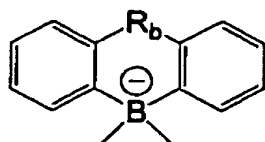
【0104】

前記一般式(A)中、 R_a^1 、 R_a^2 、 R_a^3 、および R_a^4 のうちの2以上が直接または置換基を介して連結し、環を形成していてもよい。環を形成している場合、該環としては、下記の(C1)～(C3)の環より選ばれるいずれかの環が好ましく、中でも、(C2)の環が好ましい。

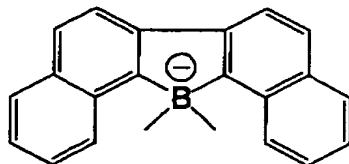
【0105】

【化38】

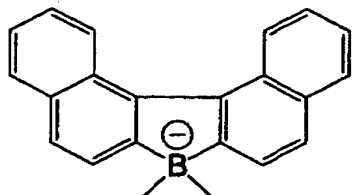
(C1)



(C2)



(C3)

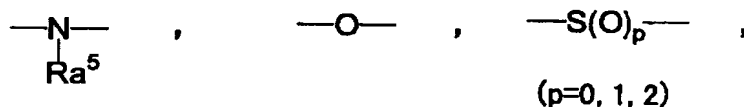
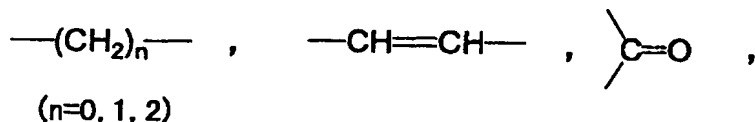


【0 1 0 6】

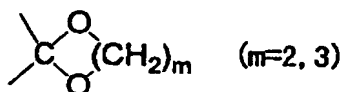
前記(1)の環において、 R_b は、以下の2価基をあらわす。

【0 1 0 7】

【化 3 9】



(Ra^5 はHまたは
1価の置換基)



【0 1 0 8】

前記一般式(A)において、 $R_a^1 \sim R_a^4$ のうち、少なくとも1つがアルキル基であるのが好ましく、 $R_a^1 \sim R_a^4$ のうち、1つがアルキル基で、3つがアリール基であるのが好ましい。

【0 1 0 9】

前記一般式(A)のアニオン部の具体例としては、例えば、テトラメチルボレート、テトラエチルボレート、テトラブチルボレート、トリイソブチルメチルボレート、ジ-*n*-ブチル-ジ-*t*-ブチルボレート、テトラ-*n*-ブチルボレート、テトラフェニルボレート、テトラ-*p*-クロロフェニルボレート、テトラ-*m*-クロロフェニルボレート、トリ-*m*-クロロフェニル-*n*-ヘキシルボレート、トリフェニルメチルボレート、トリフェニルエチルボレート、トリフェニルプロピルボレート、トリフェニル-*n*-ブチルボレート、トリメシチルブチルボレート、トリトリルイソプロピルボレート、トリフェニルベンジルボレート、テトラベンジルボレート、トリフェニルフェネチルボレート、トリフェニル-*p*-クロロベンジルボレート、トリフェニルエテニルブチルボレート、ジ(α -ナフチル)-ジプロピルボレート、トリフェニルシリルトリフェニルボレート、トリ

トリイルシリルトリフェニルボレート、トリ-*n*-ブチル（ジメチルフェニルシリル）ボレート、ジフェニルジヘキシルボレート、トリ-*m*-フルオロフェニルヘキシルボレート、トリ-（5-フルオロ-2-メチルフェニル）ヘキシルボレート等が挙げられる。

【0110】

前記一般式(A)中、 Y^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。中でも、有機カチオン性化合物または金属カチオン（例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{2+}$ 等）が好ましい。前記カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン等が挙げられる。4級アンモニウムカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン）、テトラアリアルアンモニウムカチオン（例えば、テトラフェニルアンモニウムカチオン）等が挙げられる。4級ピリジニウムカチオンとしては、N-アルキルピリジニウムカチオン（例えば、N-メチルピリジニウムカチオン）、N-アリアルピリジニウムカチオン（例えば、N-フェニルピリジニウムカチオン）、N-アルコキシピリジニウムカチオン（例えば、4-フェニル-N-メトキシーピリジニウムカチオン）、N-ベンゾイルピリジニウムカチオン等が挙げられる。4級キノリニウムカチオンとしては、N-アルキルキノリニウムカチオン（例えば、N-メチルキノリニウムカチオン）、N-アリアルキノリニウムカチオン（例えば、N-フェニルキノリニウムカチオン）等が挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、テトラアリアルホスホニウムカチオン（例えば、テトラフェニルホスホニウムカチオン）等が挙げられる。ヨードニウムカチオンとしては、ジアリアルヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。スルホニウムカチオンとしては、トリアリアルスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

【0111】

前記カチオン性化合物の例示化合物において、アルキル基としては、炭素数が1~30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブ

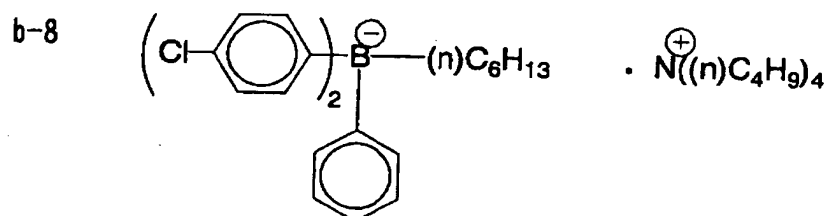
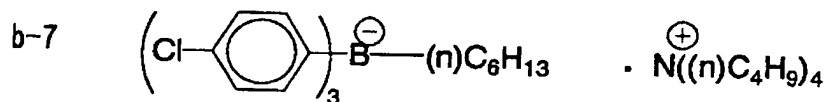
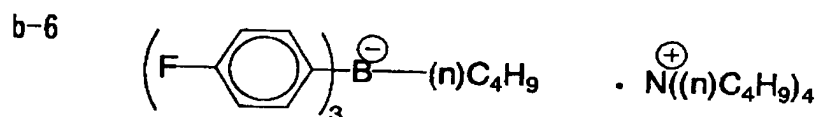
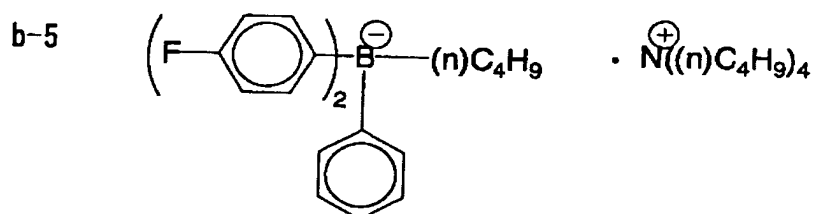
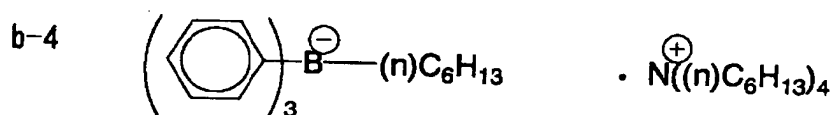
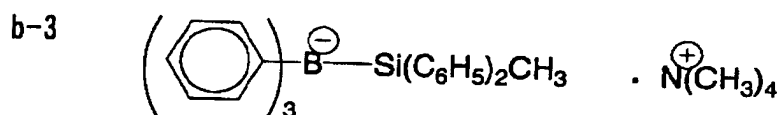
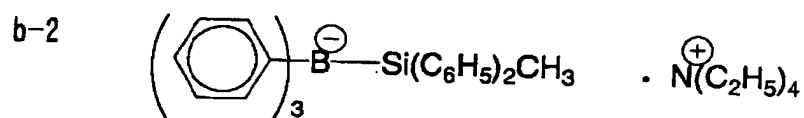
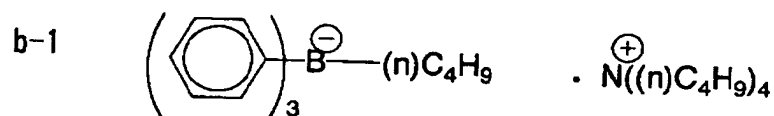
ロピル、ブチル、ヘキシル等の無置換アルキル基や、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基アルキル基が好ましい。特に、炭素数1～12のアルキル基が好ましい。前記カチオン性化合物の例示化合物において、アリアル基としては、例えば、フェニル、ハロゲン（例えば、クロロ）置換フェニル、アルキル（例えば、メチル）置換フェニル、アルコキシ（例えば、メトキシ）置換フェニルが好ましい。

【0112】

前記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、米国特許第3,567,453号明細書、同4,343,891号明細書、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188684号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、および特開平9-188710号公報、特公平8-9643号公報に記載されている化合物、および以下に例示する化合物が挙げられる。但し、本発明に用いられる前記有機ホウ素化合物は、これに限定されるものではない。

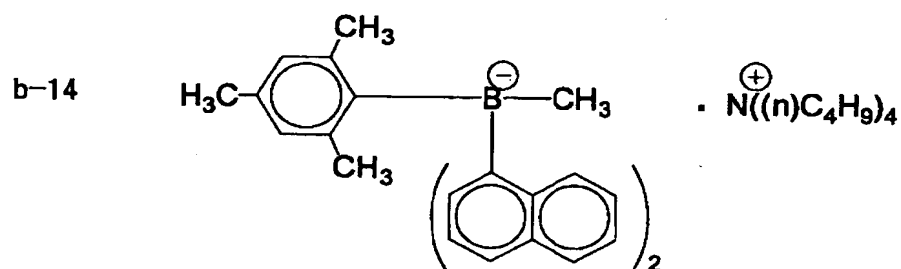
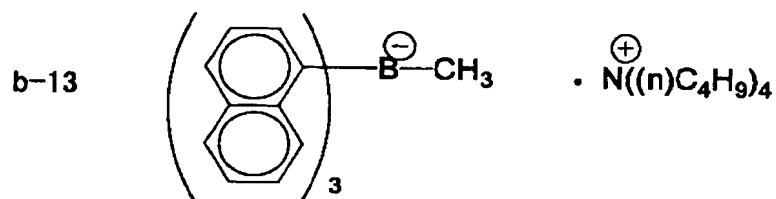
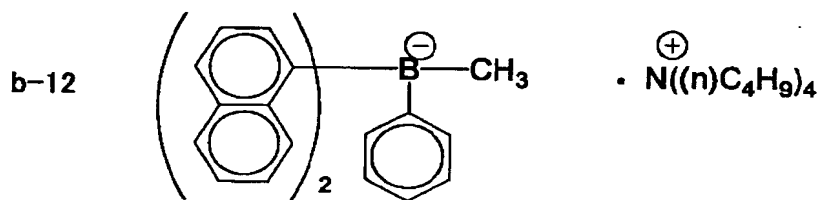
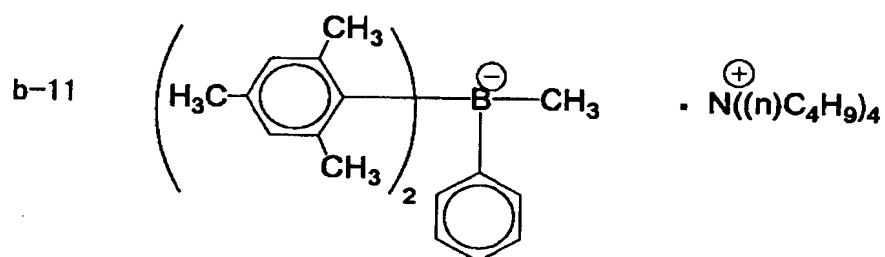
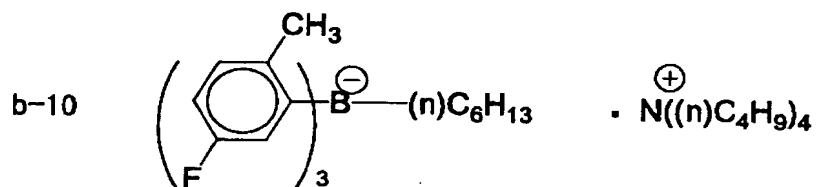
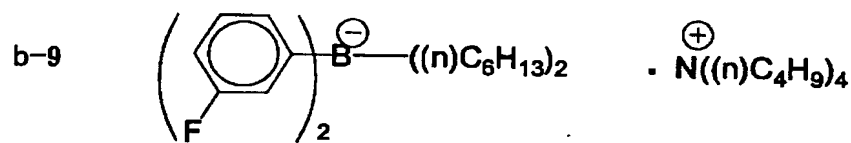
【0113】

【化 4 0】



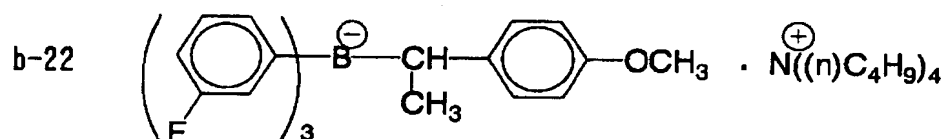
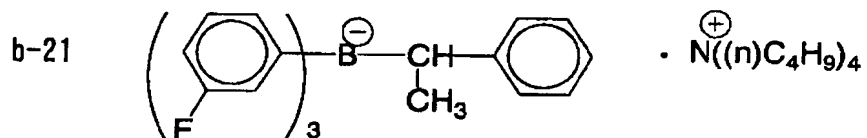
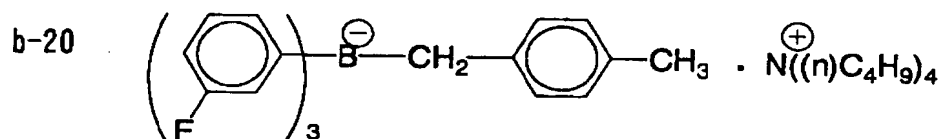
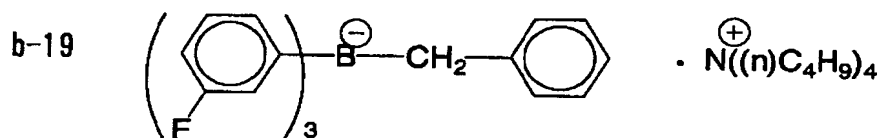
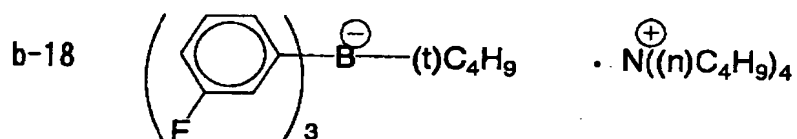
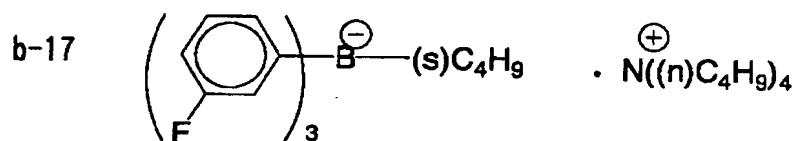
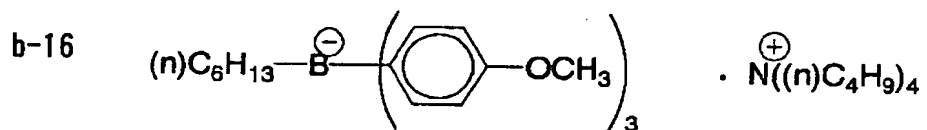
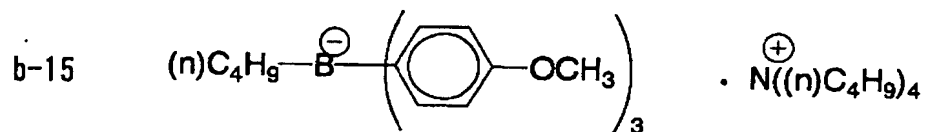
【0 1 1 4】

【化 4 1】



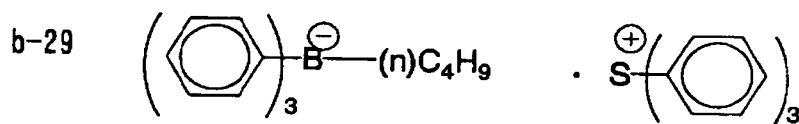
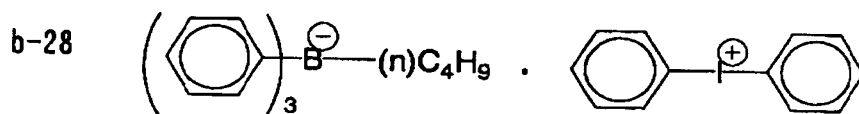
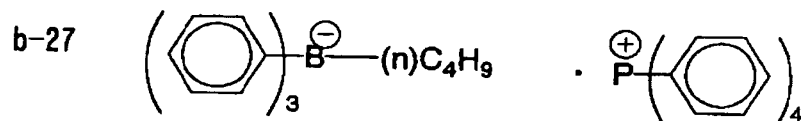
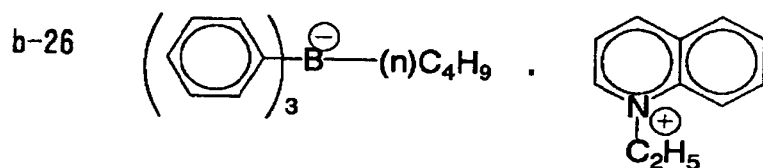
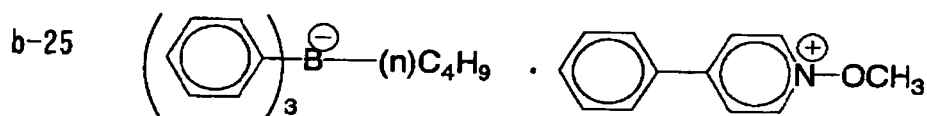
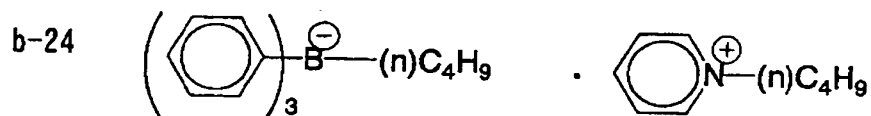
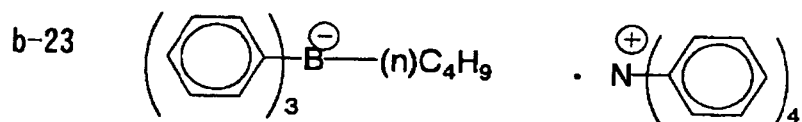
【0 1 1 5】

【化 4 2】



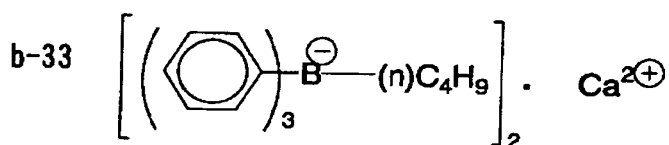
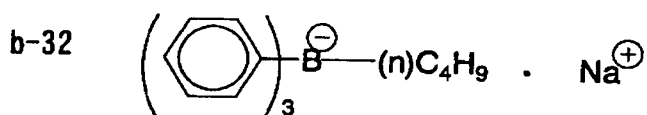
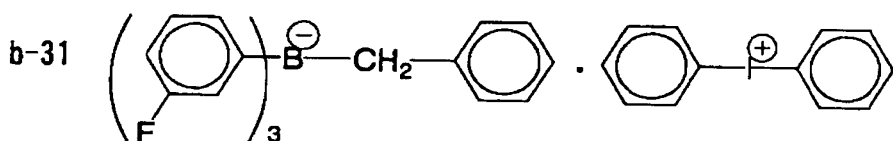
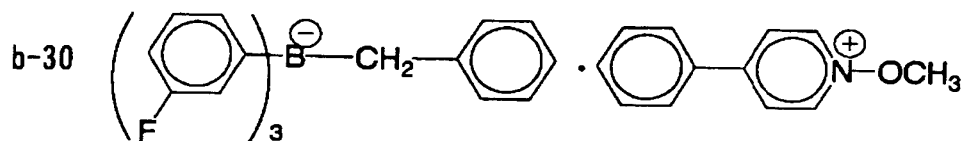
【0 1 1 6】

【化 4 3】



【0 1 1 7】

【化 4 4】



【0 1 1 8】

第 1 の態様の光重合性組成物において、前記一般式 (A) で表される有機ホウ素化合物は、光重合性組成物の全重量中、通常、0.05～20 重量%含有されるのが好ましく、1～10 重量%含有されるのがより好ましい。

【0 1 1 9】

第 2 および第 3 の態様の光重合性組成物は、前記一般式 (2) および前記一般式 (3) で表される化合物と各々相互作用してラジカルを発生し得る化合物 (ラジカル発生剤) を含有する。前記ラジカル発生剤は、近傍に存在する前記一般式 (2) または前記一般式 (3) で表される化合物が光を吸収した場合に、該化合物と相互作用し、ラジカルを発生し、近傍に存在する前記重合可能な化合物の重合反応を開始させる機能を有する。第 2 および第 3 の態様の光重合性組成物において、ラジカル発生剤は前記一般式 (A) で表される有機ホウ素化合物であると、高効率にラジカルを発生でき、感度がより向上するので好ましい。尚、第 2 および第 3 の態様の光重合性組成物において、ラジカル発生剤として、前記一般式 (A) で表される有機ホウ素化合物を使用する場合、その含有量の好ましい範囲

は、第 1 の態様と同様である。

【0 1 2 0】

その他、前記ラジカル発生剤としては、ベンゾフェノン、4, 4-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン、C I B A 社のビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のビスアシルフォスフィンオキシド類、等の芳香族ケトン類；

【0 1 2 1】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン及びベンゾインエーテル類；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二重体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二重体等の2, 4, 6-トリアリールイミダゾール二重体；四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等のポリハロゲン化合物；特開昭 5 9 - 1 3 3 4 2 8 号、特公昭 5 7 - 1 8 1 9 号、特公昭 5 7 - 6 0 9 6 号、米国特許第 3 6 1 5 4 5 5 号に記載の化合物；

【0 1 2 2】

2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(P-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン等の特開昭 5 8 - 2 9 8 0 3 号記載のトリハロゲン置換メチル基を有する S-トリアジン誘導体；

【0 1 2 3】

メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルジパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、a, a'-ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ- (ターシャリーブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン等の特開昭59-189340号記載の有機過酸化物；

【0 1 2 4】

米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩化合物；トリフェニールブチールボレーートのテトラメチルアンモニウム塩、トリフェニールブチールボレーートのテトラブチルアンモニウム塩、トリ(P-メトキシフェニル)ブチールボレーートのテトラメチルアンモニウム塩等のヨーロッパ特許第0223587号に記載の有機ホウ素化合物；その他ジアリールヨードニウム塩類や鉄アレン錯体等が挙げられる。

【0 1 2 5】

また、前記ラジカル発生剤としては、二種以上の化合物の組合わせからなる材料を使用することもできる。例えば、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体とメルカプトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号明細書に記載の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載のベンゾイル-N-メチルナフトチアゾリンと2, 4-ビス(トリクロロメルチ)-6-(4'-メトキシフェニル)-トリアゾールとの組合せ、特開昭57-23602号公報に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンとの組合せ、特開昭59-78339号公報に記載の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物との三種組合せ、等が挙げられる。

【0 1 2 6】

中でも、ラジカル発生剤としては、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、2, 4-ジエチルチオキサントンと4-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの組合せ、又は4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体との組合せを用いるのが好ましい。

【0 1 2 7】

前記ラジカル発生剤として、有機系ボレート塩化合物、ベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体、有機過酸化物、またはアジニウム塩化合物を用いると、より露光した露光部分に局所的に、かつ効果的にラジカルを発生させることができ、より高感度化できるので好ましく、中でも、有機系ボレート塩化合物が好ましい。また、前記ラジカル発生剤として、有機系ボレート塩化合物を使用すると、分光増感化合物として分光増感色素を使用した場合に、画像定着時の光照射によって、共存する分光増感色素を良好に消色できるので好ましい。

【0 1 2 8】

前記ラジカル発生剤として好ましく用いられる前記有機系ボレート塩化合物としては、特開昭62-143044号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号公報等に記載の有機ボレート化合物が挙げられる。また、特開平09-188684号、特開平09-188685号、特開平09-188686号、特開平09-188710号、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特公平08-09643号公報、およびDE19850139A1号明細書に記載されている化合物も好ましく用いられる。但し、前記ラジカル発生剤はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0 1 2 9】

また、有機系ボレート塩化合物としては、「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p.393~p.416)や「色材」(60〔4〕212-224(1987))等に記載のカチオン性色素を、カチオン部として構造内に有する分光増感色素系有機ボレート化合物も挙げられる。前記分光増感色素系有機ボレ

ート化合物は、光照射時に、色素カチオン部の光吸収機能により効果的に光エネルギーを吸収し、かつボレートアニオン部のラジカル放出機能により重合反応を促進すると同時に、併存する分光増感色素を消色するという3つの機能を有するものである。前記分光増感色素系有機ボレート化合物としては、特開昭 6 2 - 1 4 3 0 4 4 号、特開平 1 - 1 3 8 2 0 4 号、特表平 6 - 5 0 5 2 8 7 号、特開平 4 - 2 6 1 4 0 6 号等に記載の化合物が挙げられる。

【0 1 3 0】

前記分光増感色素系有機ボレート化合物のカチオン部を構成している色素としては、300nm以上の波長領域、好ましくは400～1100nmの波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素を用いることができる。中でも、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、キサントゲン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アザメチン色素、オキサジン色素又はアクリジン色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素又はアザメチン色素がより好ましい。

【0 1 3 1】

④その他の成分

第1～第3の態様の光重合性組成物は、効果を害しない範囲内で目的に応じて、その他の成分として適宜選択した公知の添加剤等を含有していてもよい。

前記その他の成分としては、例えば、光重合開始剤、連鎖移動剤等が挙げられ、これらは、光重合性組成物の全重量基準で、0.01～20重量%添加されるのが好ましく、0.2～15重量%添加されるのがより好ましく、0.5～10重量%添加されるのが特に好ましい。前記光重合開始剤の添加量が0.01重量%未満であると感度が不足することがあり、10重量%を越えてもそれに見合う感度の増加は期待できない。

【0 1 3 2】

(記録材料)

第1～第3の光重合性組成物は、感光感熱記録材料または感光感圧記録材料に好適に用いられる。特に、感光感熱記録材料に好ましく利用され得る。

第1～第3の態様の光重合性組成物を利用した記録材料の第1の態様は、支持体上に、記録層を設けた記録材料であって、該記録層が、発色成分（以下、「A成分」という。）を内包するマイクロカプセルと、第1～第3の態様のいずれかの光重合性組成物とを少なくとも含有し、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、同一分子内に前記発色成分と反応して発色させる部位を有する化合物（以下、「B成分」という。）であることを特徴とする記録材料である。

【0133】

第1の態様の記録材料を、ポジ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成の一例を以下に示す。

ポジ型の感光感熱記録材料では、記録層に含有されるマイクロカプセルとして、熱応答性のマイクロカプセルを用いる。該マイクロカプセルは、常温で物質非透過性であり、常温では、マイクロカプセルに内包されるA成分とB成分は接触せず、非発色状態にある。前記感光感熱記録材料に、画像様に光を照射すると、光照射部のB成分の重合反応が開始し、硬化して、B成分はその場に固定され、潜像が形成される。その後、感光感熱記録材料の全面に熱が供与され、マイクロカプセルが物質透過性に転移すると、非光照射部のB成分は、マイクロカプセル内に浸透し（および／またはA成分がマイクロカプセル外に放出され）、A成分とB成分が反応して、非光照射部は発色する。一方、光照射部のB成分は、重合反応によってその場に固定されているので、A成分と接触せず、光照射部は発色しない。その後、前記感光感熱記録材料を全面露光することによって、光重合性組成物に含有される前記一般式（1）～（3）のいずれかの化合物を消色することができる。

【0134】

第1の態様の記録材料において、発色源としての二成分（発色成分（A成分）及び発色させる化合物（B成分））の組合せとしては、下記（ア）～（ツ）の組合せを好適に挙げることができる（下記例において、それぞれ前者が発色成分、後者が発色させる化合物を表す。）。

【0135】

(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

(イ) ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ。

(ウ) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。

(エ) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(オ) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

【0 1 3 6】

(カ) 銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(キ) ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3, 4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ク) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ケ) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(コ) カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

【0 1 3 7】

(サ) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(シ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ス) ホルマザン化合物と還元剤および／又は金属塩との組合せ。

(セ) 保護された色素 (又はロイコ色素) プレカーサと脱保護剤との組合せ。

(ソ) 酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

(タ) フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ。(フタロシアニンが生成する組合せ。)

(チ) イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ (着色顔料が生成する組合せ)。

(ツ) 顔料プレカーサーと酸または塩基との組合せ (顔料が形成する組合せ)。

【0 1 3 8】

前記発色源としての二成分の組合せとしては、(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、および (イ) ジアゾ化合物とカップリング成分 (以下、適宜「カプラー化合物」と称する。) との組合せが好ましい。即ち、A 成分としては、電子供与性染料前駆体またはジアゾ化合物が好ましく、B 成分としては、電子受容性化合物またはカプラー化合物が好ましい。

【0 1 3 9】

前記 A 成分として電子供与性染料を用いる場合、前記電子供与性無色染料としては、例えば、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物等の各種化合物を挙げられる。

【0 1 4 0】

フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許第 2 3, 0 2 4 号、米国特許第 3, 4 9 1, 1 1 1 号、同第 3, 4 9 1, 1 1 2 号、同第 3, 4 9 1, 1 1 6 号および同第 3, 5 0 9, 1 7 4 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル

）フタリド等が挙げられる。

【0 1 4 1】

フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第 3, 6 2 4, 1 0 7 号、同第 3, 6 2 7, 7 8 7 号、同第 3, 6 4 1, 0 1 1 号、同第 3, 4 6 2, 8 2 8 号、同第 3, 6 8 1, 3 9 0 号、同第 3, 9 2 0, 5 1 0 号、同第 3 9 5 9, 5 7 1 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-（ジペンジルアミノ）フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ビペリジノアミノフルオラン、2-（o-クロロアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、2-（3, 4-ジクロルアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0 1 4 2】

チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。

【0 1 4 3】

ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

【0 1 4 4】

ローダミンラクタム系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-（p-ニトリノ）ラクタム等が挙げられる。

【0 1 4 5】

スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第 3, 9 7 1, 8 0 8 号に

記載の化合物が挙げられ、具体的には、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等が挙げられる。

【0146】

ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号に記載の化合物が挙げられる。

【0147】

フルオレン系化合物としては、例えば、特願昭61-240989号等に記載の化合物が挙げられる。

【0148】

第1および第2の態様の記録材料をフルカラー記録材料に用いる場合、シアン、マゼンタ、イエローの各発色色素用の電子供与性無色染料を使用すればよい。

シアン、マゼンタ、イエロー発色色素としては、米国特許第4,800,149号等に記載の各色素を使用することができる。

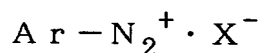
さらに、イエロー発色色素用電子供与性無色染料としては、米国特許第4,800,148号等に記載の色素を使用することができ、シアン発色色素用電子供与性無色染料としては、特開平63-53542号等に記載の色素を使用することができる。

【0149】

前記電子供与性無色染料を、1種単独でA成分として用いてもよいし、さらに色相調整等の諸目的に応じて、2種以上を併用してもよい。また、前記電子供与性無色染料は、感熱記録材料の記録層中に $0.05 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 含有されるのが好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 含有されるのがより好ましい。

【0150】

前記A成分として用いるジアゾ化合物としては、下記一般式で表されるジアゾニウム塩化合物が好ましい。



【0151】

前記ジアゾニウム塩化合物は、加熱によりカプラーとカップリング反応を起こして発色したり、光によって分解する化合物である。これらは、Ar部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。

【0152】

前記一般式において、 X^- は酸アニオンを示し、例えばヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが特に好ましい。有機陰イオンとしては、ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオンが好ましい。Arは、置換又は無置換のアリール基を表す。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基、等が挙げられ、これら置換基は、更に置換されていてもよい。

【0153】

また、アリール基としては、炭素原子数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2,4-ジ-*tert*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4

-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N,N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2,5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、等が挙げられ、特にこれらに限定されるものではない。また、これらの基は、さらに、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0154】

A成分として、好適に使用し得るジアゾ化合物としては、特開平07-276808号公報の第44段落欄~第49段落欄に例示されるジアゾニウム塩化合物が挙げられる。但し、A成分は前記化合物に限定されるものではない。尚、A成分として、ジアゾ化合物は、単独で用いてもよいし、色相調整等の諸目的に応じて2種以上を用いてもよい。

【0155】

前記A成分として用いるジアゾ化合物の最大吸収波長 λ_{\max} は、450nm以下であることが効果の点から好ましく、290~440nmであることがより好ましい。また、前記ジアゾ化合物は、炭素原子数が12以上で、水に対する溶解度が1%以下で、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが好ましい。

【0156】

前記A成分としてジアゾ化合物を用いる場合、ジアゾ化合物は、記録層(感光感熱記録層又は感光感圧記録層)中に0.01~3g/m²含有されるのが好ましく、0.02~1.0g/m²含有されるのがより好ましい。含有量が、0.01g/m²未満であると、十分な発色性を得ることができないことがあり、3g/m²を超えると、感度が低下したり、定着時間を長くする必要が生じることがある。記録材料が複数の記録層を有する場合には、各記録層におけるジアゾ化

化合物の含有量が前記範囲であるのが好ましい。

【0157】

第1の態様の記録材料において、記録層中で発色源として、前記A成分と組み合わされる前記B成分、即ち、前記同一分子内に前記発色成分（A成分）と反応して発色させる部位と、重合性基（エチレン性不飽和結合）とを有する化合物としては、併用するA成分が電子供与性無色染料である場合は、重合性基を有する電子受容性化合物が好ましく、A成分がジアゾ化合物である場合は、重合性基を有するカプラー化合物が好ましい。尚、前記B成分は、実質的に無色であるのが好ましい。

【0158】

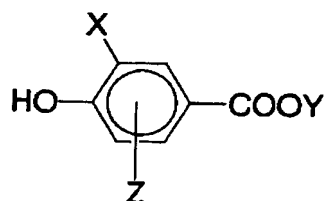
重合性基を有する電子受容性化合物としては、例えば、特開平4-226455号に記載の3-ハロー-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体、同63-317558号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

これらの中でも、本発明においては、下記一般式（6）で表される3-ハロー-4-ヒドロキシ安息香酸が好適に挙げられる。

【0159】

一般式（6）

【化45】



【0160】

前記一般式(6)中、Xはハロゲン原子を表し、塩素原子が好ましい。Yは、重合性エチレン基を有する1価の基を表し、ビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基、またはメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数5～11のアクリロイルオキシアルキル基又は炭素数6～12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。Zは、水素原子、アルキル基、またはアルコキシル基を表す。

【0161】

前記3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸としては、例えば、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸エステルビニルフェネチルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸ビニルフェニルプロピルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-アクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-アクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-メタクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-アクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-アクリロイルオキシオクチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-メタクリロイルオキシオクチル)エステル等が挙げられる。

【0162】

また、前記重合性基を有する電子受容性化合物としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 β -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 β -アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 β -メタクリロキシエチルオルセリネート、 β -アクリロキシエチルオルセリネート、 β -メタクリロキシエトキシフェノール、 β -アクリロキシエトキシフェノール、 β -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β -アクリロキシエチル- β -レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 β -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 β -メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 β -アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 γ -スチレンスルホニルオキシ- β -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0163】

γ -アクリロキシプロピル- α -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 β -ヒドロキシエトキニルフェノール、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシンナメート、 β -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシンナメート、3,5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3- β -ヒドロキシエトキシフェノール、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β' -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 β -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N,N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれらの金属塩（例えば、亜鉛塩

等) 等も好適に挙げられる。

【0164】

B成分として電子受容性化合物を用いる場合、その使用量としては、使用する電子供与性無色染料1重量部に対して、0.5～20重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。0.5重量部未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、20重量部を超えると、感度の低下や塗布適性の劣化を招くことがある。

【0165】

重合性基を有するカプラー化合物としては、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。前記重合性基を有するカプラー化合物の具体例としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などが挙げられる。これらは、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用される。

【0166】

前記重合性基を有するカプラー化合物におけるカプラー骨格化合物（カプラー）としては、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、

【0167】

5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が特に好ましく挙げられる。

【0168】

前記カプラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特開平5-278608号、特開平5-297024号、特開平6-18669号、特開平6-18670号、特開平7-316280号、等の公報に記載されており、本願出願人が先に提出した特願平8-027095号、特願平8-027096号、特願平8-030799号、特願平8-12610号、特願平8-132394号、特願平8-358755号、特願平8-358756号、特願平9-0

6 9 9 9 0 号等の記載も参照できる。

【0 1 6 9】

B成分としてカプラー化合物を用いる場合、その含有量としては、記録層中に、 $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、効果の点から、 $0.05 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。使用量が、 0.02 g/m^2 未満であると、発色性に劣ることがあり、 5 g/m^2 を越えると、塗布適性が悪くなることがある。また、カプラー化合物の含有量としては、ジアゾ化合物 1 重量部に対し、 $0.5 \sim 20$ 重量部が好ましく、 $1 \sim 10$ 重量部がより好ましい。含有量が、 0.5 重量部未満であると、十分な発色性を得られないことがあり、 20 重量部を超えると、塗布適性が劣化することがある。

【0 1 7 0】

前記A成分としてジアゾ化合物を使用し、前記B成分として重合性基を有するカプラー化合物を使用する場合は、A成分とB成分とのカップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。

【0 1 7 1】

これらの有機塩基の具体例としてはN, N' -ビス (3 -フェノキシ - 2 -ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3 - (p -メチルフェノキシ) - 2 -ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス [3 - (p -メトキシフェノキシ) - 2 -ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス (3 -フェニルチオ - 2 -ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3 - (β -ナフトキシ) - 2 -ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N - 3 - (β -ナフトキシ) - 2 -ヒドロキシプロピル - N' -メチルピペラジン、1, 4 -ビス { [3 - (N -メチルピペラジノ) - 2 -ヒドロキシ] プロピルオキシ } ベンゼンなどのピペラジン類、N - [3 - (β -ナフトキシ) - 2 -ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4 -ビス { (3 -モルホリノ - 2 -ヒドロキシ) プロピルオキシ } ベンゼン、1, 3 -ビス { (3 -モルホリノ - 2 -ヒドロキシ) プロピルオキシ } ベンゼンなどのモルホリン類、N - (3 -フェノキシ - 2 -ヒドロキシ

プロピル) ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N, N-ジ-n-ブチルアミノエチルエステル、4-(3-N, N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N, N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。これらの詳細については、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特開昭60-94381号公報、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。これらの有機塩基は、単独でも2種以上併用でも用いることができる。

尚、前記有機塩基の含有量は、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物1モルに対して1~30モルの範囲で使用するのが好ましい。また、有機塩基は、記録層に含有させるのが好ましいが、記録層以外の層を設け、該層に含有させてもよい。前記有機塩基を記録層に含有させる場合は、B成分とともに、マイクロカプセル外に含有させてもよいし、A成分とともに、マイクロカプセル内に含有させてもよい。

【0172】

前記有機塩基を用いる場合、有機塩基として重合性基を有する有機塩基を使用してもよい。重合性基を有する有機塩基を使用する場合は、前記A成分として、ジアゾ化合物とカプラーとをマイクロカプセル内に含有させ、重合性基を有する有機塩基を前記B成分として機能させることもできる。A成分としてジアゾ化合物とカプラーをマイクロカプセルに内包させる場合は、ジアゾ化合物とカプラーとを、塩基が存在しないと発色反応が起こらない組み合わせで使用する。また、前記A成分としてジアゾ化合物を使用し、前記B成分として、重合性基を有するカプラーと重合性基を有する有機塩基とを併用することも可能である。

【0173】

記録材料には、A成分とB成分との発色反応を促進することを目的として、発色助剤を含有させてもよい。発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナ

フトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。発色助剤は、記録層に含有させるのが好ましいが、記録層以外の層を設け、該層に含有させてもよい。

【0174】

本発明の第1～第3の態様の光重合性組成物を利用した第2の態様の記録材料は、支持体上に、記録層を設けた記録材料であって、該記録層が、発色成分（以下、「A成分」という。）を内包するマイクロカプセルと、前記発色成分と反応して発色させる発色化合物（以下、「C成分」という。）と、第1～第3の態様のいずれかの光重合性組成物とを少なくとも含有し、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物が、同一分子内に、前記A成分と前記C成分との反応を抑制する部位を有する抑制化合物（以下、「D成分」という。）であることを特徴とする記録材料である。

【0175】

第2の態様の記録材料を、ネガ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成の一例を以下に示す。

ネガ型の感光感熱記録材料では、記録層に含有されるマイクロカプセルとして、熱応答性のマイクロカプセルを用いる。この感光感熱記録材料においては、マイクロカプセルは常温で物質非透過性であり、常温では、A成分とC成分は接触せず、非発色状態にある。この感光感熱記録材料に、画像様に光を照射すると、光照射部のD成分の重合反応が開始し、硬化して、D成分はその場に固定され、潜像が形成される。その後、感光感熱記録材料の全面に熱が供与され、マイクロカプセルが物質透過性に転移すると、C成分はマイクロカプセル内に浸透する（および／またはA成分がマイクロカプセル外に放出され）が、それと同時に、非光照射部ではD成分もマイクロカプセル内に浸透し、A成分とC成分の発色反応は抑制される。従って、非光照射部は非発色状態に維持される。一方、光照射部のD成分は、重合反応によってその場に固定されているので、A成分およびC成分と接触せず、発色反応が進行し、光照射部は発色する。その後、前記感光感熱記録材料を全面露光することによって、光重合性組成物に含有される有機色素を

消色することができる。

【0176】

前記A成分としては、前記第1の態様で例示したA成分と同様の化合物を用いることができる。

【0177】

前記C成分としては、A成分として電子供与性無色染料を用いる場合は、電子受容性化合物が好ましく、A成分としてジアゾ化合物を用いる場合は、カプラー化合物が好ましい。尚、前記C成分は、実質的に無色であるのが好ましい。

電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

【0178】

これらの中でも、例えば、フェノール誘導体としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができる。

【0179】

サリチル酸誘導体としては、4-ペンタデシルサリチル酸、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、

5-オクタデシルサリチル酸、5- α -(p- α -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- α -メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩等が挙げられる。

【0180】

前記電子受容性化合物を使用する場合は、用いる電子供与性無色染料の使用量に対して5~1000重量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0181】

前記カプラーとしては、前記重合性基を有するカプラー化合物のカプラー骨格化合物として例示した化合物が挙げられる。

【0182】

前記D成分、即ち、同一分子内に、前記発色成分(A成分)と前記発色化合物(C成分)との発色反応を抑制する部位と、重合性基(エチレン性不飽和結合)とを有する抑制化合物としては、エステル基を有する重合性モノマー、酸性基を有する重合性モノマー等が好ましい。

【0183】

エステル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。これらの中でも、分子内に複数のビニル基を有する光重合性モノマー、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；および、アクリレートまたはメタクリレ

ート末端エポキシ樹脂、アクリレートまたはメタクリレート末端ポリエステル等が好ましく、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレート及びジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

尚、エステル基を有する重合性モノマーの分子量としては、約 100 ~ 約 5000 が好ましく、約 300 ~ 約 2000 がより好ましい。

【0184】

前記酸性基を有する重合性モノマーとしては、例えば、スチレンスルホンルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 β -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 β -アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 β -メタクリロキシエチルオルセリネート、 β -アクリロキシエチルオルセリネート、 β -メタクリロキシエトキシフェノール、 β -アクリロキシエトキシフェノール、 β -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β -アクリロキシエチル- β -レゾルシネート、ヒドロキシルスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 β -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 β -メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 β -アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 γ -スチレンスルホンルオキシ- β -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0185】

γ -アクリロキシプロピル- α -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 β -ヒドロキシエトキニルフェノール、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシンナメート、 β -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシンナメート、3, 5-ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3- β -

ヒドロキシエトキシフェノール、 β -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 β' -メタクリロキシエチル- β -レゾルシネート、 β -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 β -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N, N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N'-ジ- β -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N, N'-ジ- β -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれらの金属塩（例えば、亜鉛塩等）等が好適に挙げられる。

【0186】

第1および第2の態様の記録材料において、記録層に含有されるA成分はマイクロカプセルに内包されている。

A成分のマイクロカプセル化の手法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第2800457号明細書、同28000458号明細書におけるような親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、英国特許第990443号明細書、特公昭38-19574号公報、同42-446号公報、同42-771号公報におけるような界面重合法、米国特許第3418250号明細書、同3660304号明細書におけるようなポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書におけるようなイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書におけるようなイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号明細書、同4087376号明細書、同4089802号明細書におけるような尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号明細書におけるようなメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号公報、特開昭51-9079号公報におけるようなモノマーの重合によるイン・シツ（*in situ*）法、英国特許第952807号公報、同965074号公報に見られる電解分散冷却法、米国特許第3111407号公報、英国特許第9304

22号公報におけるようなスプレードライニング法、等が挙げられる。

【0187】

これらの手法の中でも、芯物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を形成する手法が好ましい。特に油滴内部からのリアクタントの重合によるマイクロカプセル化が好ましい。この場合、短時間で、均一な粒径を有し、生保存性に優れ、記録材料に好適なマイクロカプセルを形成することができる点で有利である。

【0188】

例えば、ポリウレタンをマイクロカプセルのカプセル壁材として用いる場合、多価イソシアネート及び必要に応じてそれと反応しカプセル壁を形成する第2の物質（例えばポリオール、ポリアミン）をカプセル化すべき油性液体中に混合し、水中に乳化分散し、次に温度を上昇することにより、油滴界面で高分子形成反応を起こしてカプセル壁を形成し、マイクロカプセルを得ることができる。なお、このとき、前記油性液体中に低沸点の溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。

【0189】

この場合、前記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンについては、例えば、米国特許第3281383号明細書、同3773695号明細書、同3793268号明細書、特公昭48-40347号公報、同49-24159号公報、特開昭48-80191号公報、同48-84086号公報に記載されたものを使用することもできる。

【0190】

前記多価イソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニル-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサ

メチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物等のイソシアネートプレポリマーが挙げられる。

尚、前記多価イソシアネートは、水と反応して高分子物質を形成することもできる。

【0191】

前記ポリオールとしては、例えば、脂肪族、芳香族の多価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリアルキレンエーテル等が挙げられる。また、前記ポリオールとして、特開昭 60-49991 号公報に記載されたポリオール、即ちエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ジヒドロキシブタン、1, 2-ジヒドロキシブタン、1, 3-ジヒドロキシブタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、2-フェニルプロピレングリコール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、グリセリンエチレンオキサイド付加物、グリセリン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、p-キシリレングリコール、m-キシリレング

リコール、 α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p, p'-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、ビスフェノールAにエチレンオキシドの付加物、ビスフェノールAにプロピレンオキシドの付加物等も使用することができる。

【0192】

前記ポリオールは、前記多価イソシアネートにおけるイソシアネート基1モルに対し、該ポリオールにおける水酸基の割合が0.02~2モルで使用するのが好ましい。

【0193】

前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。

【0194】

尚、本発明においては、前記マイクロカプセル化の際、水溶性高分子を用いることができる。前記水溶性高分子としては、水溶性のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいずれでもよい。

【0195】

前記アニオン性高分子としては、例えば、天然のものでも合成のものでも用いることができ、例えば $-COO^-$ 基、 $-SO_2^-$ 基、等を有するものが挙げられる。前記アニオン性高分子の具体的としては、例えば、天然物としてアラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等が挙げられ、半合成品としてカルボキシメチルセルローズ、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルローズ、リグニンスルホン酸等が挙げられ、合成品として無水マレイン酸系（加水分解したものも含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系も含む）重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変性

ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0 1 9 6】

前記ノニオン性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

前記両性高分子としては、例えば、ゼラチン等が挙げられる。

【0 1 9 7】

これらの水溶性高分子の中でも、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。

前記水溶性高分子は、0. 0 1 ~ 1 0 重量%の水溶液として用いられる。

【0 1 9 8】

前記マイクロカプセルの平均粒径としては、通常、2 0 μ m以下であり、特に解像度の点で5 μ m以下が好ましい。

前記マイクロカプセルの平均粒径が小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり、マイクロカプセルのカプセル壁剤が多量に必要となる。このため、前記マイクロカプセルの平均粒径の下限値は、0. 1 μ m以上が好ましい。

【0 1 9 9】

前記マイクロカプセル中において、A成分は、溶液状態で存在してもよいし、また、固体の状態で存在してもよい。

【0 2 0 0】

前記マイクロカプセル中において、A成分を溶液状態で存在させる場合、A成分を溶媒に溶解した状態でマイクロカプセル化を行えばよい。この際、溶媒の量としては、A成分1 0 0 重量部に対し、1 ~ 5 0 0 重量部が好ましい。前記溶媒としては、沸点1 0 0 ~ 3 0 0 $^{\circ}$ Cの有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2 種以上混合して用いてもよい。

尚、前記マイクロカプセル化の際、A成分を溶解させるための補助溶剤として

、揮発性の溶媒を併用してもよい。前記揮発性の溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

【0201】

第1および第2の態様の記録材料を構成している記録層は、前記A成分を内包するマイクロカプセルの分散液と、B成分および所望によりその他の成分を含有する溶液または分散液（第2の態様においては、C成分、D成分、および所望によりその他の成分を含有する溶液または分散液）を混合して、塗布液を調製し、該塗布液を支持体上に塗布し、乾燥することによって形成することができる。塗布の方法としては、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。前記塗布の方法としては、例えば、Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 XV項を参考にしてもよい。

尚、記録層の厚みは、0.1～50 μ mが適当である。

【0202】

前記B成分またはC成分としてカプラー化合物を用いる場合は、カプラー化合物は、所望によりその他の成分と混合し、水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることができる。さらに、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散又は乳化する方法としては、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号に詳細が記載されている。

【0203】

第1および第2の態様の記録材料の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。

【0204】

第1および第2の態様の記録材料には、記録層以外に、下引き層、中間層、光吸収層、保護層、バックコート層等の他の層を設けてもよい。

前記下引き層、前記中間層、前記光吸収層、前記保護層、前記バックコート層等の各層が、硬化剤を含有するのが好ましく、特に前記保護層が硬化剤を含有するのが特に好ましい。この場合、該保護層の粘着性が低減する点で好ましい。硬化剤としては、例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号明細書その他に記載の反応性のハロゲンを有する化合物、米国特許第3635718号その他に記載の反応性のエチレン性不飽和結合を有する化合物、米国特許第3017280号明細書その他に記載のアジリジン系化合物、米国特許第3091537号明細書その他に記載のエポキシ系化合物、ムコクロル酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、米国特許第3642486号明細書や米国特許第3687707号明細書に記載のビニルスルホン類、米国特許第3841872号明細書に記載のビニルスルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号明細書に記載のケトビニル類、あるいは、無機硬化剤としてクロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等を使用することができる。

【0205】

これらの硬化剤の中でも、1, 3, 5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジンや1, 2-ビスビニルスルホニルメタン、1, 3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス(α -ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6-トリエチレニミノ-s-トリアジンや硼酸等が好ましい。

前記硬化剤の添加量としては、該硬化剤が添加される層に含まれる前記バインダーに対し、0.5~5重量%が好ましい。

【0206】

また、前記下引き層、前記中間層、前記光吸収層、前記保護層、前記バックコート層等の層を、塗布助剤、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止等の種々の目的で、各種の界面活性剤を用いて形成することができる。

【0207】

前記界面活性剤としては、例えば、サポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサドのアルキルエーテル等のポリエチレンオキサド誘導体などの非イオン性界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類などの両性界面活性剤、脂肪族又は芳香族第4級アンモニウム塩類などのカチオン性界面活性剤、などが挙げられる。

【0208】

更に、前記下引き層、前記中間層、前記光吸収層、前記保護層、前記バックコート層等の層は、更に必要に応じてその他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、例えば、イラジエーションやハレーションを防止する染料、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帯電防止剤、滑り性改良剤等が挙げられ、これらの代表例は、Research Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, Item 17643、及び同Vol. 187, 1979年11月, Item 18716等に記載されている。

【0209】

前記保護層は、前記硬化剤の外、該保護層の粘着性を低下させるため、コロイダルシリカを含有していてもよい。

前記コロイダルシリカとしては、例えば、日産化学製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN等が好適に挙げられる。

前記コロイダルシリカの添加量としては、前記保護層に含まれる前記バインダーに対し、5～80重量%が好ましい。

【0210】

前記保護層がマット剤を含有するのが好ましい。前記マット剤としては、例えば、シリカ、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ハロゲン

化銀などの無機化合物及びポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン等のポリマー粒子や、カルボキシ澱粉、コーン澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉等の澱粉粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのマツト剤の中でも、ポリメチルメタクリレート粒子、シリカ粒子が特に好ましい。

【0 2 1 1】

前記シリカ粒子としては、例えば、FUJII-DEVISON CHEMICAL LTD. 製のサイロイドAL-1、65、72、79、74、404、620、308、978、161、162、244、255、266、150等が好適に挙げられる。

【0 2 1 2】

前記マツト剤の平均粒径としては、1～20 μm が好ましい。前記マツト剤の前記保護層における含有量としては、2～500 mg/m^2 が好ましく、5～100 mg/m^2 がより好ましい。

【0 2 1 3】

また、前記保護層は、記録材料の白色度を上げるための蛍光増白剤やブルーイング剤としての青色染料などを含有していてもよい。

【0 2 1 4】

前記中間層は、酸素透過に対するバリア機能を有する層であり、通常、主にバインダーを含み、必要に応じて更に前記硬化剤や、ポリマーラテックス等の添加剤を含有していてもよい。なお、本発明においては、前記中間層に、後述の紫外線吸収剤等の光吸収剤を添加して、該中間層に光吸収層としての機能を併有させてもよい。

【0 2 1 5】

前記光吸収層は、紫外線等の光を吸収する機能を有する層であり、通常、主にバインダーと紫外線吸収剤等の光吸収剤とを含み、必要に応じて更に前記硬化剤や、ポリマーラテックス等の添加剤を含有していてもよい。

前記光吸収剤としては、紫外線吸収剤が一般的であり、該紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸エステル系化合物、アミノア

リリデンマロンニトリル系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの公知の化合物を使用できる。

なお、前記紫外線吸収剤は、水中油滴分散法やラテックス分散法により前記中間層に好ましく添加することができるが、乳化分散して所望の層に添加することができる。

【0 2 1 6】

前記水中油滴分散法では、沸点が例えば 1 7 5℃ 以上の高沸点有機溶媒及び沸点が例えば 3 0 ~ 1 6 0℃ のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液又は両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水又はゼラチン水溶液若しくはポリビニルアルコール水溶液等の水性媒体中に微細分散する。

【0 2 1 7】

前記高沸点有機溶媒の具体例としては、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号明細書などに記載されている。

前記高沸点有機溶媒及び補助溶媒としては、前述のマイクロカプセル化の際に用いた溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。

また、前記微細分散には、転相を伴ってもよい。また、前記微細分散後に、必要に応じて補助溶媒を蒸留、ヌーデル水洗、限外濾過法等によって除去乃至減少させてから塗布に使用してもよい。

【0 2 1 8】

前記ラテックス分散法の詳細、ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第 4, 1 9 9, 3 6 3 号明細書、西独特許出願 (O L S) 第 2, 5 4 1, 2 7 4 号明細書及び同第 2, 5 4 1, 2 3 0 号明細書、特開昭 4 9 - 7 4 5 3 8 号公報、同 5 1 - 5 9 9 4 3 号公報、同 5 4 - 3 2 5 5 2 号公報や、Research Disclosure, Vol. 1 4 8, 1 9 7 6 年 8 月, Item 1 4 8 5 0 などに記載されている。

前記ラテックスの適当な例としては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル (例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等) と、酸モノマー (例えばアクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)

との共重合ラテックスなどが挙げられる。

【0 2 1 9】

なお、本発明においては、前記紫外線吸収剤として、隣接層に拡散しにくい構造の紫外線吸収剤、例えば、ポリマー又はラテックスと共重合した紫外線吸収剤を特に好ましい例として挙げられる。

このような紫外線吸収剤としては、例えば、欧州特許第 1 2 7, 8 1 9 号明細書や特開昭 5 9 - 6 8 7 3 1 号公報、同 5 9 - 2 6 7 3 3 号公報、同 5 9 - 2 3 3 4 4 号公報、英国特許 2, 1 1 8, 3 1 5 号公報、特開昭 5 8 - 1 1 1 9 4 2 号公報、米国特許 4, 3 0 7, 1 8 4 号明細書、同 4, 2 0 2, 8 3 6 号明細書、同 4, 2 0 2, 8 3 4 号明細書、同 4, 2 0 7, 2 5 3 号明細書、同 4, 1 7 8, 3 0 3 号明細書、特開昭 4 7 - 5 6 0 号公報等の記載を参考にできる。

これらは、通常、前記光吸収層に添加されるが、必要に応じて、前記中間層、前記保護層、前記記録層、アンチハレーション層等の層に添加される。

【0 2 2 0】

第 1 および第 2 の態様の記録材料において、前記記録層、前記下引き層、前記中間層、前記光吸収層、前記バックコート層、前記保護層等におけるバインダーとしては、上述したものの外、前記光硬化性組成物の乳化分散や、前記電子供与性無色染料のマイクロカプセル化に用いることができる前記水溶性高分子、その他例えば、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、これらの共重合体等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることもできる。

これらの中でも、ゼラチン及びポリビニルアルコールが好ましい。

【0 2 2 1】

各々の層は、各層形成用の塗布液を調製し、支持体（層）上に塗布し、乾燥すること等により形成することができる。塗布方法としては、記録層と同様である。塗布液用溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール

、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル、トルエン、キシレン、水などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用としてもよい。

これらの中でも、水が特に好ましい。

【0 2 2 2】

以上のようにして、前記支持体上に形成した各層の厚みとしては、0.1～50 μ mが適当である。

【0 2 2 3】

第1および第2の態様の記録材料は、紫外光から可視光までの幅広い領域の光を用いて高感度の記録を行うことができる。

光源としては、水銀灯、超高圧水銀灯、無電極放電型水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランプ、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等の各種レーザー、LED、蛍光灯などの幅広い領域の波長を生じ得る光源を使用できる。

【0 2 2 4】

第1および第2の態様の記録材料を、フルカラー画像形成用とする場合は、相互に異なる色相に発色する発色成分を含有する記録層を2以上積層した構成とする。各記録層は、相互に異なる色相に発色する発色成分を含有するとともに、相互に異なる波長の光によって、重合反応が開始され、潜像が形成されるように、相互に感応波長領域が異なる光重合性組成物を含有しているのが好ましい。光重合性組成物の感応波長は、含有される有機ホウ素化合物と有機色素との組み合わせを変更することによって、調整することができる。

【0 2 2 5】

第1および第2の態様の記録材料を用いて画像記録を行う場合、リスフィルムなどの原稿の密着露光、スライドや液晶画像等の拡大露光、原稿の反射光を利用した反射露光等の様々な露光方法を利用することができる。

また、第 1 および第 2 の態様の記録材料を用いて多色の画像記録を行なう場合、波長の異なる光を用いて一回乃至多重回露光を行うが、該波長の異なる光は、前記光源の変更、光フィルターの変更等により得られる。

【0 2 2 6】

第 1 および第 2 の態様の記録材料は、像様露光と同時に又はその後に熱現像処理が行なわれる。

前記熱現像処理における加熱方法としては、従来公知の様々な方法を用いることができ、その加熱温度としては、通常、80～200℃であり、100～160℃が好ましく、その加熱時間としては、通常、1秒～5分であり、3秒～1分が好ましい。

【0 2 2 7】

第 1 および第 2 の態様の記録材料は、前記熱現像処理後に全面露光を行ない、非硬化部分も光硬化させることが好ましい。

前記全面露光を行うと、地肌部の発色反応と発色部の消色反応とが抑制されるため、画像の保存性が向上する点で有利である。

【0 2 2 8】

第 1 および第 2 の態様の記録材料は、様々な用途、例えば、コピーやファックス、プリンター、ラベル、カラーブローフ、第 2 原図等の用途に好適に用いることができる。

【0 2 2 9】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例において、特に断りのない限り「%」は「重量%」を意味し、「部」は「重量部」を意味する。

【0 2 3 0】

(実施例 1～実施例 23)

表 1 に示す一般式 (1)～(3) のいずれかで表される例示化合物、および有機ホウ素化合物を用い、下記組成の光重合性組成物を調製した。

〔光重合性組成物〕

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 1.41 g

メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸 1.29 g

(モル比 73 / 27 共重合体)

メチルエチルケトン 12 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート . . . 8.62 g

例示化合物 (表 1 参照) 1×10^{-4} モル

有機ホウ素化合物 (表 1 参照) 6×10^{-4} モル

メタノール 6 g

調製した光重合性組成物の各々を、 $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に $2 \mu\text{m}$ の厚みに塗布し、 100°C で 5 分間乾燥した。さらに、下記保護層用塗布液 (1) を $1 \mu\text{m}$ の厚みに塗布し、 100°C で 2 分間乾燥して、実施例 1 ～ 実施例 20 の感光記録材料を作製した。

【0231】

〔保護層用塗布液 (1)〕

水 98 g

ポリビニルアルコール 1.7 g

ヒドロキシプロピルメチルセルロース 1.7 g

ポリビニルピロリドン 8.7 g

【0232】

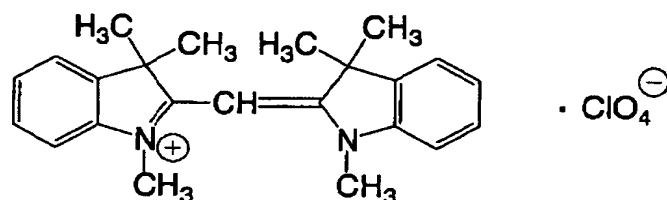
(比較例 1 ～ 比較例 2)

実施例 1 で用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表 1 に示す有機色素および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 および比較例 2 の感光記録材料を作製した。表 1 中に示した有機色素 d-1 および d-2 の構造を以下に示す。

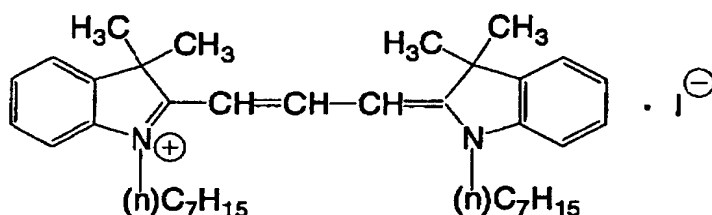
【0233】

【化 4 6】

d-1



d-2



【0 2 3 4】

作製した実施例 1～実施例 23、および比較例 1～比較例 2 の感光記録材料を、真空焼粋装置を用いて露光した。感光記録材料への露光は、ステップウエッジ（濃度段差 0.15、濃度段数 1～15 段、「富士ステップガイド P」（富士写真フイルム社製）及び「SC38 フィルター」（富士写真フイルム社製、380 nm 以下の光をカットするシャープカットフィルター））を通して、500 W キセノンランプ（ウシオ（株）製）で 10 秒間光を照射することにより行った。露光後、下記組成の現像液を用いて、感光記録材料を各々現像した。

【0 2 3 5】

〔現像液〕

無水炭酸ソーダ	10 g
ブチルセロソルブ	5 g
水	1 l

現像すると、ステップウエッジの高い段数に相当する領域への露光量は、少ないため、該領域の光重合性組成物は現像液中に溶出し、ポリエチレンテレフタレート面が現れた。各々の実施例の感光記録材料について、光重合性組成物が完全に溶出した領域を調べ、最も露光量の多かった領域に相当するステップウエッジ

の段数（クリア段数）を求めた。求めた段数が高い程、感光記録材料の感度が高いことを意味する。結果を表 1 に示す。

尚、感度が低く、露光したすべての領域にわたって光重合性組成物が現像液中に溶出した場合は、表中に“流れ”と表示した。

【0 2 3 6】

また、作製した実施例 1 ～実施例 2 3、および比較例 1 ～比較例 2 の感光記録材料を、蛍光灯（3 0 0 0 0 ルクス）下で、1 0 分間露光した後、透過マクベス濃度計でイエロー、マゼンタ、およびシアンの濃度を測定した。含有される有機色素化合物の露光による消色性が良好である程、地肌部の被り濃度が低くなる。結果を表 1 に示す。

尚、下記表 1 中、例示化合物 N o. の欄の記号は、前記一般式（1）～（3）の例示化合物 N o. に、有機ホウ素化合物の欄の記号は前記有機ホウ素化合物の例示化合物 N o. に相当する。以下、表 2 においても同様である。

【0 2 3 7】

【表 1】

	例示化合物 No.	有機 ホウ素 化合物	最大吸収 波長 (nm)	クリア 段数 (段)	露光後の被り濃度		
					イエロー	マゼンタ	シアン
実施例1	1	b-19	400	6	0.05	0.05	0.05
実施例2	4	b-19	460	6	0.06	0.05	0.05
実施例3	6	b-19	410	6	0.07	0.05	0.05
実施例4	7	b-19	420	7	0.05	0.05	0.05
実施例5	9	b-19	430	8	0.06	0.05	0.05
実施例6	27	b-19	410	8	0.05	0.05	0.05
実施例7	30	b-19	410	9	0.05	0.05	0.05
実施例8	14	b-19	470	9	0.05	0.05	0.05
実施例9	17	b-19	520	9	0.05	0.06	0.05
実施例10	51	b-19	500	7	0.05	0.07	0.05
実施例11	32	b-19	500	6	0.05	0.06	0.05
実施例12	35	b-19	510	9	0.05	0.05	0.05
実施例13	20	b-19	580	6	0.05	0.06	0.05
実施例14	23	b-19	610	5	0.05	0.05	0.06
実施例15	26	b-19	680	5	0.05	0.05	0.06
実施例16	98	b-19	560	6	0.05	0.05	0.07
実施例17	111	b-19	560	6	0.05	0.07	0.05
実施例18	115	b-19	620	5	0.05	0.05	0.07
実施例19	30	b-30	410	11	0.05	0.05	0.05
実施例20	30	b-31	410	10	0.05	0.05	0.05
実施例21	62	b-10	500	11	0.05	0.07	0.05
実施例22	66	b-10	400	7	0.05	0.05	0.05
実施例23	68	b-10	410	6	0.05	0.05	0.05
比較例1	d-1	b-19	440	流れ	0.40	0.05	0.05
比較例2	d-2	b-19	560	4	0.05	0.25	0.05

【0238】

表1に示した結果から、比較例1～2に比べ、実施例1～23の感光記録材料は高感度で、かつ、露光による有機色素の消色が良好であり、被り濃度が低いことが実証された。

【0239】

(実施例24)

1. [電子供与性無色染料カプセル液の調製]

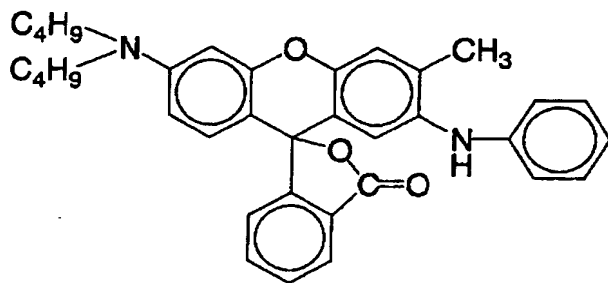
- 1 - a. 電子供与性無色染料(1)カプセル液の調製 -

下記の電子供与性無色染料(1) 8.9 gを酢酸エチル16.9 gに溶解し、カプセル化剤である「タケネートD-110N」(武田薬品工業株式会社製) 20 gと「ミリオネートMR200」(日本ポリウレタン工業株式会社製) 2 gを添加した。この溶液を8%のフタル化ゼラチン42 gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1.4 gの混合液に添加し、20℃で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14 gと2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液72 gを加え、攪拌しながら60℃に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に内包した、平均粒径0.5 μmのカプセル液を得た。

【0240】

【化47】

電子供与性無色染料(1)



【0241】

2. [光重合性組成物の乳化液の調製]

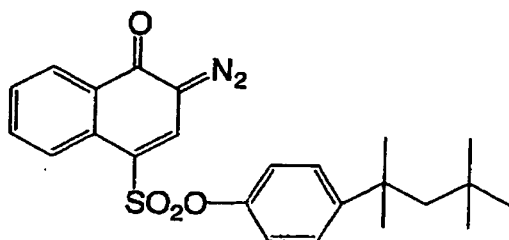
- 2-a. 光重合性組成物(24)の乳化液の調製 -

表2に示す有機色素0.05 gと、表2に示す有機ホウ素化合物0.3 gと、下記重合助剤(1) 0.05 gと、下記重合性の電子受容性化合物(1) 4.2 gに酢酸イソプロピル5.3 gを添加し攪拌溶解した。

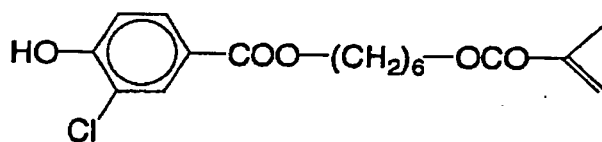
【0242】

【化 4 8】

重合助剤 (1)



重合性の電子受容性化合物 (1)



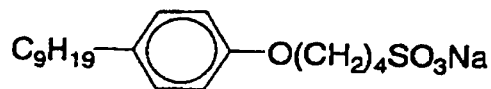
【0 2 4 3】

この溶液を、8%ゼラチン水溶液 13 g と、2%界面活性剤 (1) 水溶液 0.8 g と、2%界面活性剤 (2) 水溶液 0.8 g との混合溶液中に添加し、ホモジナイザー (日本精機株式会社製) にて 10000 回転で 5 分間乳化し、光重合性組成物 (24) の乳化液を得た。

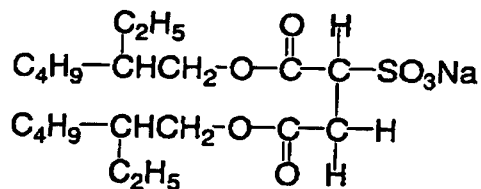
【0 2 4 4】

【化 4 9】

界面活性剤 (1)



界面活性剤 (2)



【0245】

3. [記録層用塗布液の調製]

- 3-a. 記録層 (24) 用塗布液の調製 -

前記電子供与性無色染料 (1) カプセル液 4 g と、光重合性組成物 (24) の乳化液 12 g と、15%ゼラチン水溶液 12 g とを混合し、記録層 (24) 用塗布液を調製した。

【0246】

4. [保護層用塗布液 (2) の調製]

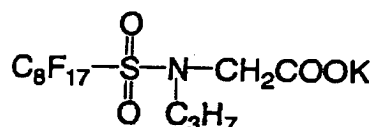
- 4-a. 保護層用塗布液 (2) の調製 -

10%ゼラチン水溶液 4.5 g と、蒸留水 4.5 g と、2%の界面活性剤 (3) 水溶液 0.5 g と、2%界面活性剤 (4) 水溶液 0.3 g と、2%硬膜剤 (1) 水溶液 0.5 g と、「サイロイド72」(FUJI-DEVISON CHEMICAL LTD. 製) を塗布量が 50 mg/m^2 となるだけの量と、「スノーテックスN」1 g とを混合し、保護層用塗布液 (2) を調製した。

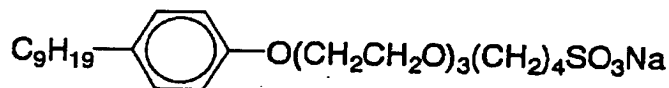
【0247】

【化50】

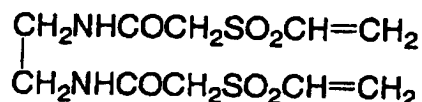
界面活性剤 (3)



界面活性剤 (4)



硬膜剤 (1)



【0 2 4 8】

5. 【支持体】

白色顔料を充填した厚み 1 0 0 μ m の白色のポリエステルフィルム（「ルミラー E 6 8 L」、東レ社製）を支持体として用いた。前記支持体上に、前記記録用塗布液（2 4）をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が 6 g / m² になるように塗布し、3 0 °C で 1 0 分間乾燥した。この上に、前記保護層用塗布液（2）をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が 2 g / m² になるように塗布し、3 0 °C で 1 0 分間乾燥して実施例 2 4 の感光感熱シートを得た。

【0 2 4 9】

（実施例 2 5 ～ 実施例 3 5）

実施例 2 4 において用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表 2 に示す一般式（1）～（3）のいずれかで表される例示化合物および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例 2 4 と同様にして、実施例 2 5 ～ 3 5 の感光感熱シートを得た。

【0 2 5 0】

（比較例 3 ～ 比較例 4）

実施例 2 4 において用いた有機色素および有機ホウ素化合物を、各々、表 2 に示す有機色素および有機ホウ素化合物に変更した以外は、実施例 2 4 と同様にして、比較例 3 ～ 4 の感光感熱シートを得た。

【0 2 5 1】

作製した実施例 2 4 ～ 実施例 3 5 の感光感熱シート、および比較例 3 ～ 比較例 4 の感光感熱シートを、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及び SC 3 8 フィルターを通して 5 0 0 W キセノンランプで 3 0 秒間光を照射し、各々、潜像を形成した。その後、各々の感光感熱シートを、1 2 5 °C の熱板で 1 5 秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料（1）と重合性電子受容性化合物（1）とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。発色が起こらなかった領域を調べ、最も露光量の少なかった領域に相当するステップウェッジの段数（クリア段数）を求めた。求めた段数が高い程、感光感熱シートの感度が高いことを意味する。結果を表

2に示す。

尚、感度が低く、すべての段で発色が起きた場合は、表中に“ベタ”と表示した。

【0252】

さらに、蛍光灯（30000ルクス）下で、10分間曝光した後、透過マクベス濃度計でイエロー、マゼンタ、およびシアンの地肌部の濃度を測定した。含有される一般式（1）～（3）のいずれかで表される例示化合物の露光による消色性が良好である程、地肌部の被り濃度が低くなる。結果を表2に示す。

【0253】

【表2】

	例示化合物 No.	有機 ホウ素 化合物	最大吸収 波長 (nm)	クリア 段数 (段)	露光後の被り濃度		
					イエロー	マゼンタ	シアン
実施例24	1	b-19	400	7	0.05	0.06	0.05
実施例25	4	b-19	460	7	0.06	0.08	0.05
実施例26	30	b-19	410	10	0.06	0.06	0.05
実施例27	14	b-19	470	10	0.06	0.06	0.06
実施例28	51	b-19	500	9	0.05	0.07	0.05
実施例29	98	b-19	560	10	0.05	0.07	0.05
実施例30	111	b-19	560	9	0.05	0.07	0.05
実施例31	30	b-30	410	12	0.06	0.06	0.05
実施例32	30	b-31	410	11	0.06	0.06	0.05
実施例33	62	b-10	500	12	0.05	0.07	0.05
実施例34	66	b-10	400	8	0.05	0.05	0.05
実施例35	68	b-10	410	7	0.05	0.05	0.05
比較例3	d-1	b-19	440	ベタ	0.42	0.06	0.05
比較例4	d-2	b-19	560	4	0.07	0.44	0.05

【0254】

表2に示した結果から、比較例3～4に比べ、実施例24～35の感光感熱シートは、高感度であり、かつ、後露光による有機色素の消色が良好であり、被り濃度が低いことが実証された。

【0255】

【発明の効果】

本発明によると、紫外光のみならず可視光～赤外光に高感度に感応する光重合

性組成物を提供することができる。また、完全ドライ方式での画像記録が可能であり、かつ、鮮明でコントラストの高い白黒乃至カラーの画像を容易に形成し得る記録材料を提供することができる。特に、地肌部の被りが低減された記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

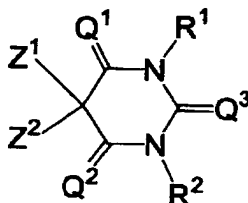
【要約】

【課題】 紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度で感応する光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、下記一般式（１）で表される化合物と、下記一般式（Ａ）で表される有機ホウ素化合物とを含有する光重合性組成物である。

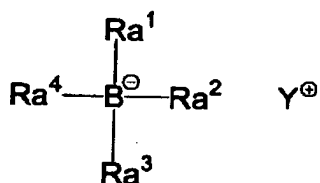
【化１】

一般式（１）



【化２】

一般式（Ａ）



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社